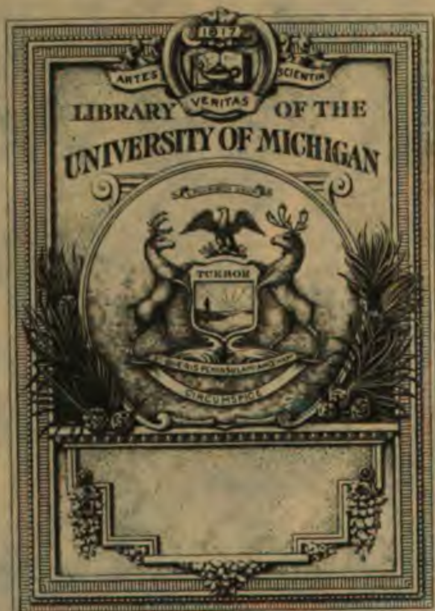

1817
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR
CIRCUMSPICE



ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE

oder

die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für

ANFÄNGER UND GEÜBTERE

bearbeitet von

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden.

Sechste stark vermehrte und verbesserte Auflage.

IN ZWEI BÄNDEN.

ZWEITER BAND.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1877.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE.

FÜR

ANFÄNGER UND GEÜBTERE

BEARBEITET VON

DR. C. REMIGIUS FRESENIUS,

Geh. Hofrathe und Professor, Director des chemischen
Laboratoriums zu Wiesbaden.

SECHSTE,

NEU BEARBEITETE UND VERBESSERTE AUFLAGE.

ZWEITER BAND.

MIT ZAHLREICHEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1877 – 1887.

VORWORT ZUM ZWEITEN BANDE.

Endlich habe ich die Freude, auch den zweiten Band der sechsten Auflage meiner „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse" zum Abschlusse zu bringen. Der ungewöhnliche Zeitaufwand, welchen die Fertigstellung desselben erforderte, erklärt sich vor Allem aus dem Umstande, dass der zweite Band, wenigstens von der zweiten Lieferung an, mit welcher der specielle Theil des Werkes beginnt, nicht als eine neue Auflage im gewöhnlichen Sinne, sondern fast als ein ganz neues Buch zu betrachten ist, da kaum ein paar Seiten aus der fünften Auflage in die sechste herübergenommen werden konnten.

Der specielle Theil, welcher die Analyse der süssen Gewässer, der Mineralwasser, der technischen Producte und Mineralien, die Bestimmung der Zuckerarten, des Alkohols, der Gerbsäure und des Anthracens, die Ermittelung der in den Pflanzen enthaltenen unorganischen Substanzen, die Analyse der Boden- und Düngerarten und die Untersuchung der atmosphärischen Luft umfasst, dient namentlich dem praktischen Bedürfnisse, und da die Bedeutung der chemischen Analyse für die Zwecke der Hygiene, des Handels, der Industrie und Landwirthschaft gegenwärtig in weit umfassenderer Weise anerkannt wird, als dies früher der Fall war, so schien es mir entsprechend, den speciellen Theil viel ausführlicher zu behandeln, als dies in der fünften Auflage geschehen ist. Derselbe wird, so hoffe ich, in seiner neuen Gestaltung den in industriellen, hüttenmännischen, commerciellen, landwirthschaftlichen, hygienischen und pharmaceutischen Laboratorien mit der Ausführung von Analysen betrauten Chemikern in erhöhtem Maasse von Nutzen sein.

Diese ausführlichere Bearbeitung des speciellen Theiles bot mir auch Gelegenheit, fast alle seit dem Erscheinen des ersten Bandes und der älteren Lieferungen des zweiten Bandes veröffentlichten analytischen Methoden noch an den geeigneten Stellen in das Buch aufzunehmen, so dass dasselbe hierdurch eine bis zur Gegenwart reichende Ergänzung erfahren hat. So findet sich, um

nur einige Beispiele zu erwähnen, die Volhard'sche Methode der Silberbestimmung bei der Analyse der Silberlegirungen, die Bunsen'sche Methode zur Trennung des Arsens und Antimons bei der Analyse des Schwefelkieses, die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl sammt ihren Modificationen bei der Analyse der Düngerarten, die neueren Methoden zur Analyse der rohen Weinsteine bei den Uebungsbeispielen.

Um diese Ergänzungen leicht zugänglich zu machen, musste ich das alphabetische Register ausführlicher gestalten. Ein Blick auf dasselbe wird erkennen lassen, in welchem Maasse dies geschehen ist.

Da seit dem Erscheinen des ersten Bandes die Aequivalente vieler Elemente neu bestimmt, auch die älteren Bestimmungen der Aequivalentzahlen aller Elemente wiederholt neu berechnet worden sind, so habe ich, um die Resultate dieser Arbeiten darzulegen, die Tabellen am Ende des Buches entsprechend vermehrt. Eine Durchsicht derselben belehrt darüber, dass durch die neueren Arbeiten keineswegs, wie man vielleicht erwarten mochte, viele, sondern nur ganz wenige Aequivalentzahlen als mit Sicherheit berichtigte zu betrachten sind.

Und nun noch ein Wort an die vielen Freunde des Buches, welche, wie aus zahlreichen Zuschriften zu entnehmen war, mit berechtigter Ungeduld der Vollendung desselben entgegengesehen haben. Möchten sie bedenken, dass gegenwärtig, das heisst in einer Zeit, da erfreulicher Weise nicht bloss wie früher vereinzelte, sondern überaus viele Chemiker ihre Thätigkeit der Ausbildung und Vervollkommnung der analytischen Methoden zuwenden, die Bearbeitung fast eines jeden Capitels des Buches das Studium, die Prüfung und Beurtheilung einer oft überraschend grossen Anzahl von Abhandlungen und somit auch einen sehr erheblichen Zeitaufwand mit Nothwendigkeit erforderte.

Ich übergebe schliesslich den Fachgenossen die neue Auflage mit dem Wunsche, dass sie dazu beitragen möge, dem Buche, welches nun seit mehr als 40 Jahren im Gebrauche ist, die alten Freunde zu erhalten und wohl auch neue zu erwerben.

Wiesbaden, im März 1887.

Dr. R. Fresenius.

INHALT.

Erste Abtheilung.

Allgemeiner Theil.

Erste Unterabtheilung.

Ausführung der Analyse.

Sechster Abschnitt.

Zweite Unterabtheilung.

Berechnung der Analysen.

Zweite Abtheilung.

Specieller Theil.

Dritte Abtheilung.

Anhang.

Sechster Abschnitt.

Elementaranalyse organischer Körper.

§. 171.

Die organischen Verbindungen enthalten, wie bekannt, von der ziemlich bedeutenden Zahl der überhaupt vorkommenden Elemente verhältnissmässig nur wenige. — Eine kleine Anzahl derselben enthält nur zwei:

C u. H;

die grössere Menge drei: in der Regel

C , H u. O;

die meisten der übrigen vier: meistens

C , H , O u. N;

eine kleine Anzahl fünf:

C , H , O , N u. S;

und einige wenige sechs:

C , H , O , N , S. u. P.

Diese Sätze sind gültig für alle organischen Verbindungen, denen man bis jetzt in der Natur begegnet ist. Durch Kunst lassen sich jedoch welche darstellen, die ausser den genannten Elementen noch andere enthalten; — so kennen wir viele, die Chlor, Jod oder Brom; andere, die Arsenik, Antimon, Zinn, Zink, Platin, Eisen, Kobalt etc. enthalten, und es ist nicht vorauszusehen, welche von den übrigen Elementen in ähnlicher Weise fähig sind in organische Verbindungen einzutreten.

Mit solchen organischen Verbindungen dürfen die nicht verwechselt werden, in denen organische Säuren mit unorganischen Basen oder organische Basen mit unorganischen Säuren zu Salzen oder salzartigen Verbindungen vereinigt sind, z. B. weinsteinsaures Bleioxyd, borsaures Morphin etc.; denn dass in solchen alle und jede Elemente vorkommen können, liegt auf der Hand. —

Bei der Analyse einer organischen Verbindung kann man entweder

ihre quantitative Zerlegung in etwaige nähere Bestandtheile im Auge haben, so eines Gummiharzes in Harz, Gummi und ätherisches Oel, — oder man kann sich die Gewichtsbestimmung der entferntesten Bestandtheile (der Elemente) der Substanz zum Vorwurfe machen. — Analysen ersterer Art vollbringt man nach Methoden, die denen, welche wir zur Zerlegung unorganischer Substanzen zu Hülfe nehmen, ganz ähnlich sind, das heisst, man sucht die einzelnen Bestandtheile entweder geradezu, oder nachdem man sie in geeignete Verbindungen übergeführt hat, durch Lösungsmittel, durch Verflüchtigung des einen, oder auf sonstige Weise zu trennen. Diese Art der organischen Analyse, bei der die Methoden fast ebenso mannigfaltig sein müssen, als die Fälle, auf die man sie anwendet, besprechen wir im Folgenden nicht, sondern wir wenden uns sogleich zu der zweiten Art der Analyse, die zur Unterscheidung von der anderen genannt wird: *Elementaranalyse organischer Körper*.

Dieselbe beschäftigt sich dem Gesagten gemäss mit der Gewichtsbestimmung der in organischen Substanzen enthaltenen Elemente. Sie erreicht ihre Aufgabe, indem sie uns lehrt, die zu bestimmenden Elemente zu isoliren oder in — ihrer Zusammensetzung nach — bekannte Verbindungen überzuführen, diese von einander zu trennen und aus dem gefundenen Gewichte oder Volumen der einzelnen auf die Menge der betreffenden Bestandtheile zurückzuschliessen. Sie befolgt demnach kein anderes Princip als dasjenige, welches auch den meisten Bestimmungs- und Trennungsmethoden der unorganischen Verbindungen zu Grunde liegt.

Da es bei den meisten organischen Substanzen nicht schwierig ist, dieselben vollständig in bestimmt charakterisirte, leicht von einander zu trennende und sichere Gewichtsbestimmung zulassende Zersetzungsproducte überzuführen, so ist die Elementaranalyse organischer Körper in der Regel eine der leichteren Aufgaben der analytischen Chemie, — und da bei der geringen Anzahl der die organischen Körper constituirenden Elemente die Zersetzungsproducte, mit denen man zu thun hat, stets dieselben sind, so ist die Ausführung der Analyse immer eine sehr ähnliche und wenige Methoden reichen für alle Fälle aus. — Diesem letzteren Umstande ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass die Elementaranalyse di Stufe der Vollkommenheit, auf der wir sie jetzt sehen, so schnell erreic hat; denn indem viele Chemiker sich mit Prüfung und Verbesseru weniger Methoden beschäftigten, konnte es nicht fehlen, dass die Sac im Ganzen und Einzelnen mit vollkommenster Genauigkeit ermitte wurde.

Bei der Elementaranalyse organischer Körper kann man entwed bloss den Zweck haben, die relative Anzahl der constituirenden Elemen kennen zu lernen — so analysirt man z. B. Holzarten, um ihren Wer als Brennmaterial, Fette, um ihren Werth als Leuchtmaterial kennen lernen —, oder man will nicht nur die relative Anzahl der Aequivalent sondern auch ihre absolute Menge kennen lernen, man will wissen, wievi Aequivalente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. in einem Aequivale

der Verbindung enthalten sind. Den letzteren Zweck sucht man bei wissenschaftlichen Untersuchungen stets zu erstreben; dass man aber bis jetzt denselben noch nicht in allen Fällen zu erreichen im Stande ist, werden wir unten sehen. — Beide Zwecke lassen sich nicht durch eine Operation erreichen, sondern die Erstrebung eines jeden erheischt einen besonderen Versuch.

Den Inbegriff der Methoden, welche uns die Kenntniss des relativen Verhältnisses der constituirenden Elemente verschaffen, kann man Elementaranalyse der organischen Körper im engeren Sinne nennen, die Gesammtheit der anderen: Aequivalentbestimmung der organischen Körper.

Das Gelingen der Elementaranalysen organischer Körper ist von zwei Umständen abhängig: erstens von der Methode, zweitens von ihrer Ausführung. Diese erfordert Geduld, Umsicht und Geschick; wer damit nur einigermaassen begabt ist, wird sie in kurzer Zeit erlernen. Die Wahl der Methode hingegen ist bedingt durch die Kenntniss der Bestandtheile der Substanz, sie erleidet je nach den Eigenschaften und dem Aggregatzustande derselben gewisse Modificationen. Ehe wir demnach zur Besprechung der in den verschiedenen Fällen anzuwendenden Methoden übergehen können, müssen wir zuerst die Mittel kennen lernen, organische Substanzen auf die Art ihrer Bestandtheile zu prüfen.

I. Qualitative Prüfung der organischen Substanzen auf die darin enthaltenen Elemente.

§. 172.

Es ist, um die richtige Wahl des analytischen Verfahrens treffen zu können, nicht nothwendig, dass man alle Elemente einer organischen Verbindung kennt, indem die Gegenwart oder Abwesenheit des Sauerstoffs z. B. kein Verfahren in irgend einer Weise ändert; über etwaigen Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod, Brom etc., sowie über Gegenwart und Natur von Metallen hingegen muss man unter allen Umständen volle Gewissheit haben. Man verschafft sich dieselbe in folgender Weise.

1. *Prüfung auf Stickstoff.*

Körper, welche einigermaassen viel Stickstoff enthalten, verbreiten beim Verbrennen oder starken Erhitzen den bekannten Geruch gesengter Haare oder Federn. Ist derselbe deutlich und unverkennbar, so ist jede

weitere Prüfung überflüssig, im anderen Falle nimmt man zu einem der folgenden Versuche seine Zuflucht.

a. Man mischt die Substanz mit gepulvertem Kalihydrat oder mit Natronkalk (§. 66. 4.) und erhitzt die Mischung in einem Proberöhrchen. Im Falle die Substanz Stickstoff enthält, entweicht Ammoniak, durch Geruch, Reaction und Nebelbildung mit flüchtigen Säuren leicht zu erkennen. Sollte man durch diese Reactionen nicht völlige Gewissheit erlangen können, so wird jeder Zweifel beseitigt, wenn man eine etwas grössere Menge der Substanz in einem kurzen Rohre mit einem Ueberschuss von Natronkalk erhitzt, die Verbrennungsproducte in verdünnte Salzsäure leitet, diese im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit ein wenig Wasser aufnimmt, die Lösung nach Zusatz von Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol behandelt. Löst sich der Rückstand ohne Zurücklassung von Ammonium-Platinchlorid, so war die Substanz stickstofffrei.

b. Lassaigne hat ein anderes Mittel vorgeschlagen, welches sich darauf gründet, dass beim Glühen einer stickstoffhaltigen organischen Substanz mit Kalium oder Natrium Cyanalkalimetall entsteht. Das Verfahren führt man am besten folgendermaassen aus.

Man erhitzt die fragliche Substanz mit einem Stückchen Kalium oder Natrium in einem kleinen Proberöhrchen, behandelt den Rückstand nach völligem Verbrennen allen Kaliums oder Natriums mit wenig Wasser (Vorsicht hierbei), versetzt die filtrirte Lösung mit zwei Tropfen einer etwas Oxyd enthaltenden Eisenvitriollösung, lässt ein wenig digeriren und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entstehende blaue oder blaugrüne Färbung oder ein solcher Niederschlag gibt den Stickstoffgehalt zu erkennen.

Beide Methoden sind empfindlich. Die erste ist die gewöhnlichere und genügt fast in allen Fällen; die letztere gelingt bei sauerstoffhaltigen Alkaloiden (Morphium, Brucin) weniger gut.

c. In denjenigen organischen Substanzen, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten, lässt sich der Stickstoffgehalt nach den in a. und b. angegebenen Methoden nicht immer sicher nachweisen, wohl aber dadurch leicht erkennen, dass diese Substanzen, in einer Röhre erhitzt, oft unter Verpuffen, rothe, saure, Jodkalium-Stärkepapier bläuende Dämpfe ausgeben.

2. *Prüfung auf Schwefel.*

a. Feste Substanzen schmelzt man mit etwa 12 Thln. reinem Kalihydrat und 6 Thln. Salpeter, oder man mengt sie innig mit etwas reinem kohlensauren Natron und Salpeter, bringt alsdann in einem Porzellantiegel Salpeter zum Schmelzen und trägt das Gemisch allmählich ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und prüft die Lösung, nach vorhergegangenem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum. Bei dieser Prüfung ist besonders Rücksicht darauf zu nehmen, dass die Reagentien frei von Schwefelsäure sind. Da auch durch den Gehalt des Steinkohlengases an

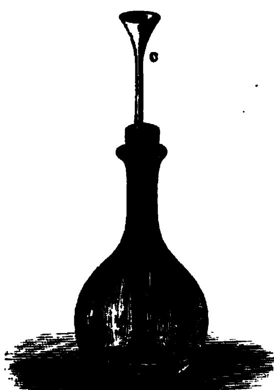
Schwefelverbindungen ein Irrthum entstehen kann, so muss bei genauen Versuchen das Schmelzen über einer Weingeistlampe ausgeführt werden.

b. Flüssigkeiten behandelt man mit schwefelsäurefreier rauchender Salpetersäure oder mit einer Mischung von reiner Salpetersäure und chlorsaurem Kali, anfangs in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen, und prüft die erhaltene Lösung, nachdem man sie fast zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser verdünnt und die Flüssigkeit wenn nöthig filtrirt hat, wie in a.

c. Erhitzt man eine geringe Menge einer trocknen Schwefel enthaltenden organischen Substanz in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit einem ganz kleinen Stückchen Natrium, so geht der Schwefel in die Form von Schwefelnatrium über, welches sich, wenn man die Splitter des unteren Theiles der Glasröhre mit wenig Wasser behandelt, in der Lösung nach einer der in d. angeführten Methoden erkennen lässt (Schönn*).

d. Da die in a., b. und c. angegebenen Methoden nur über die Anwesenheit des Schwefels im Allgemeinen belehren, ohne Aufschluss darüber zu geben, in welchem Zustande derselbe vorhanden ist, so führe ich nachstehend noch eine Methode an, welche nur den Schwefel erkennen lässt, welcher in nicht oxydirtem Zustande in organischen Verbindungen enthalten ist.

Fig. 1.



Man kocht die Substanz mit starker Kalilauge und verdampft sie damit bis fast zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit ein wenig Wasser auf, bringt die Lösung in das Kochfläschchen *A*, Fig. 1, giesst durch die Trichterröhre *c* langsam verdünnte Schwefelsäure ein und beobachtet, ob der Papierstreifen *b*, welcher mit Bleizuckerlösung getränkt und dann mit ein Paar Tropfen kohlensauren Ammons betupft ist, sich bräunt. Dass bei der beschriebenen Anordnung des Apparates der Kork den Kolben nicht luftdicht schliessen dürfe, braucht kaum erwähnt zu werden.

Anstatt auf die beschriebene Weise kann man das entstandene Schwefelkalium auch mittelst einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, mit Hülfe eines blanken Silberbleches oder mittelst Nitroprussidnatriums entdecken. (Siehe meine Anleitung zur qualit. Analyse, bei Schwefelwasserstoff.)

3. *Prüfung auf Phosphor.*

a. Man verfährt wie bei Schwefel unter a. und b. und prüft die erhaltene Lösung auf Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia unter Zusatz von Chlorammonium und Ammon, mit Eisenchlorid unter Zusatz

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 52.

von essigsaurem Natron, oder am besten mittelst einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon (vergl. qualit. Analyse). Hat man nach b. verfahren, so entfernt man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure grösstentheils durch Verdampfen.

b. In manchen Fällen lässt sich auch folgende von Schönn*) angegebene Methode mit gutem Erfolg anwenden: Man verkohlt die organische Substanz in einem verschlossenen Tiegel, zerreibt die Kohle, vermengt dieselbe mit etwa ihrem halben Volumen Magnesiumpulver, füllt in den unteren Theil einer dünnwandigen, am unteren Ende verschlossenen Glasröhre und erhitzt ziemlich stark unter Erschüttern der Röhre, damit das Kohlenpulver nicht herausgetrieben wird. Enthält die Substanz Phosphor, so nimmt man im Dunkeln ein Phosphoresciren im oberen Theil der Glasröhre wahr und an der Wand derselben bemerkt man zuweilen etwas gelben oder rothen Phosphor. Der Rest des Phosphors ist in Form von Phosphormagnesium im Rückstand. Bricht man nun die untere Spitze ab, lässt ein wenig Wasser eintreten und erhitzt etwas, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff, der an seinem charakteristischen Geruch leicht erkannt wird.

4. *Prüfung auf Jod, Brom und Chlor.*

In Betreff der Prüfung organischer Substanzen auf Gehalt an Jod, Brom oder Chlor verweise ich auf §. 190. Hier führe ich nur 2 Prüfungsmethoden an, welche in den meisten Fällen genügen.

a. Man streut die organische Substanz, wenn sie trocken ist, in ein Proberöhrchen ein, dessen Boden zum Glühen erhitzt ist. Jod gibt sich alsdann oft schon durch die Farbe seines Dampfes zu erkennen. Stürzt man das Proberöhrchen in ein weiteres, etwas Wasser und ein wenig Ammon enthaltendes Proberohr um, so lässt sich nach einiger Zeit in der Flüssigkeit Jod-, Brom- oder Chlorwasserstoff nach bekannten Methoden (vergl. meine Anleit. zur qualit. Analyse) nachweisen. Von Flüssigkeiten füllt man ein wenig in Glasröhrchen mit Kugeln, wie man sie bei der Elementaranalyse von Flüssigkeiten gebraucht (§. 180), bringt diese mit nach unten gerichtetem offenem Schnabel in ein Proberöhrchen, macht dessen Boden glühend und lässt alsdann durch Erwärmen des Kügelchens etwas von der Flüssigkeit austreten (Erlenmeyer**).

b. Man bringt — nach Beilstein*** — in das Oehr eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, glüht, befeuchtet mit Wasser und glüht wieder. Tritt keine Flammenfärbung ein, so ist das Kupferoxyd zum Zwecke geeignet. Man befestigt nun etwas der zu prüfenden Substanz an das Kupferoxyd und bringt das Oehr in die Flamme eines mässig geöffneten Bunsen'schen Gasbrenners, nahe am unteren und inneren Rande der Flamme. Es verbrennt alsdann erst der Kohlenstoff, gleich

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 55. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 137.
***) Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 95.

darauf aber tritt bei Anwesenheit eines der Halogene die charakteristische blaue, beziehungsweise grüne Flammenfärbung des Chlor-, Brom- oder Jodkupfers ein (vergl. meine Anleit. zur qual. Analyse).

5. *Prüfung auf unorganische Substanzen.*

Man erhitzt einen Theil der Substanz auf einem Platinblech und beobachtet, ob ein Rückstand bleibt. Bei schwerverbrennlichen Substanzen beschleunigt man den Process, indem man die Stelle des Platinblechs, auf der die Substanz sich befindet, von unten durch die Löthrohrflamme zum heftigsten Glühen bringt. Zuweilen erreicht man vollständige Verbrennung am besten dadurch, dass man den anfangs beim Glühen gebliebenen Rückstand mit Quecksilberoxyd mischt und wieder glüht. — Die Natur des Rückstandes erforscht man nach den gewöhnlichen Methoden. — Dass auf diese Weise flüchtige Metalle in flüchtigen organischen Verbindungen, z. B. Arsen im Kakodyl, nicht entdeckt werden können, versteht sich von selbst.

Die Vorprüfungen sollten niemals unterlassen werden, indem man sonst die gröbsten Irrthümer machen kann. Man denke z. B. an das Taurin, für welches man früher die Formel $C_4NH_7O_{10}$ aufgestellt und in dem man später einen so bedeutenden Schwefelgehalt gefunden hat.

II. Quantitative Bestimmung der in organischen Körpern enthaltenen Elemente.

§. 173.

Es ist nicht mein Zweck, eine Geschichte der Entwickelung und Ausbildung der Elementaranalyse organischer Körper zu geben; ich unterlasse es daher, sämmtliche in Vorschlag gebrachte Methoden anzuführen, und hebe nur die heraus, die als die vorzüglichsten zu bezeichnen sind. Ich werde dabei die leichter ausführbaren Methoden, an welchen die Elementaranalyse erlernt zu werden pflegt, ganz speciell, die anderen etwas kürzer behandeln, weil Jeder, der letztere auszuführen unternimmt, mit den allgemeinen Manipulationen der Elementaranalyse nothwendigerweise schon vertraut sein muss. — Bei Auswahl der Methoden habe ich endlich namentlich auch darauf Rücksicht genommen, dass den verschiedenen Bedürfnissen der auf wissenschaftlichen wie praktischen Gebieten arbeitenden Chemiker Rechnung getragen wird; denn es versteht sich leicht, dass auf Verwendung complicirterer Apparate gegründete Methoden zwar die geeignetsten sein können für Laboratorien, in denen täglich Elementaranalysen ausgeführt werden, ohne deswegen auch solchen Chemikern zu entsprechen, welche nur dann und wann einmal in die Lage

kommen, eine Elementaranalyse auszuführen. Für letztere eignen sich natürlich namentlich die mit einfacherem Apparat ausführbaren Methoden.

Da die Genauigkeit der Resultate von einer zweckmässigen Zurüstung des Apparates ebenso abhängig ist, als von der Ausführung selbst, so mache ich besonders darauf aufmerksam, dass auf beide gleiche Sorgfalt verwendet werden muss, sowie, dass man von den angegebenen Regeln nicht ohne Nachtheil abweichen wird, indem dieselben die Früchte langer Erfahrung und unzähliger Versuche der bedeutendsten Chemiker sind.

Es gilt nun, über das umfangreiche Gebiet zunächst einen klaren Ueberblick zu gewinnen, und ich schicke deshalb den Inhalt der Paragraphen voraus, in denen die Lehre von der Elementaranalyse organischer Körper abgehandelt werden soll.

A. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff allein, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

Das Princip des für diese Stoffe anzuwendenden, in seiner jetzigen Form zuerst von Liebig aufgestellten Verfahrens ist ein höchst einfaches. Man verbrennt die Substanz zu Kohlensäure und Wasser, trennt diese Producte, bestimmt sie ihrem Gewichte nach und berechnet aus der Kohlensäure den Kohlenstoff, aus dem Wasser den Wasserstoff der Substanz. Ist die Summe des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs gleich dem Gewichte der verbrannten Substanz, so enthielt diese keinen Sauerstoff; ist sie geringer, so drückt die Differenz die Menge des letzteren aus*).

*) Die in Vorschlag gekommenen Methoden, den Sauerstoff in organischen Körpern direct zu bestimmen, haben bis jetzt auf die Elementaranalyse organischer Körper noch keinen erheblichen Einfluss ausgeübt; sie sollen im §. 192 besprochen werden.

Das Verbrennen geschieht entweder durch Glühen der organischen Substanzen mit sauerstoffreichen Körpern, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben (Kupferoxyd, chromsaures Bleioxyd etc.), oder es geschieht auf Kosten von freiem und gebundenem Sauerstoff zugleich. —

a. Feste Körper.

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige (z. B. Zucker, Amylum, Weinsteinsäure*).

Verbrennung mit Kupferoxyd.

1. Liebig's Verfahren.

§. 174.

I. Apparat und Vorbereitungen zur Analyse.

Im Folgenden finden sich, um Anfängern die Sache zu erleichtern, alle Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, ehe man die Ausführung der Analyse beginnen kann.

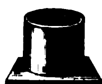
1. Die Substanz. Sie muss möglichst fein zerrieben, vollkommen rein und vollkommen trocken sein. Das Trocknen derselben geschieht nach §. 26. — Substanzen, welche sich beim Trocknen unter dem Einflusse der Luft verändern können, erhitzt man zum Behufe des Trocknens in einem Strome von trockner Kohlensäure oder von trocknem Wasserstoffgas (Rochleder**).

2. Ein Röhrchen zum Abwägen der Substanz. Ein kleines, 4 bis 5 Centimeter langes, etwa 1 Centimeter weites, vollkommen trockenes Glasröhrchen (Fig. 2). Dasselbe wird entweder mit einem eingeriebenen leichten Glasstopfen oder mit einem mit Stanniol überzogenen Korkstöpfchen verschlossen. Man muss das Gewicht des Röhrchens sammt Stopfen auf 1 Centigramm genau kennen. Es wird bis zur Ausführung der Analyse am besten zu der Substanz in den Trockenapparat gelegt. Auf der Wage wird es entweder gelegt oder in einen kleinen Fuss von Weissblech gestellt (Fig. 3).

Fig. 2.



Fig. 3.



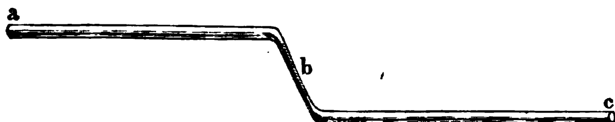
3. Das Verbrennungsrohr. Man wählt eine lange Röhre von schwerschmelzbarem Glas (Kaliglas), welche ungefähr 12 bis 14 Mm. Durchmesser im Lichten hat und etwa 2 Mm.

*) Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die leicht verbrennlichen Substanzen auch nach den unten anzugebenden Methoden für schwer verbrennliche Substanzen behandelt werden können und in neuerer Zeit werden diese in Betreff vollständiger Verbrennung des Kohlenstoffs grössere Sicherheit bietenden Methoden den älteren, durch ihre Einfachheit sich auszeichnenden Methoden meist vorgezogen.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 235.

dick im Glase ist, reinigt sie mit einem an einem Draht oder an einem Bindfaden befestigten Leinwand- oder Papierwischer und schneidet die Enden in der Art glatt ab, dass man ein etwa 90 Centimeter langes Stück hat. Man erweicht nun dieses Stück in der Mitte vor der Glasbläserlampe unter stetem Drehen gleichmässig und an einer nicht zu kleinen Stelle, zieht die Röhre in der in Fig. 4 dargestellten Weise

Fig. 4.



aus und zuletzt bei *b* von einander. Man lässt alsdann die feinen Spitzen in der Flamme sich etwas verdicken, schmelzt zuletzt die scharfen Ränder bei *a* und *c* ein wenig rund und hat nunmehr zwei fertige Verbrennungsröhren. Man sehe darauf, dass der hintere Theil der Röhre so gestaltet sei, wie es Fig. 5, nicht aber so, wie es Fig. 6 zeigt, sowie

Fig. 5.

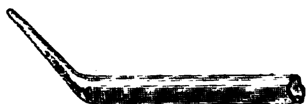
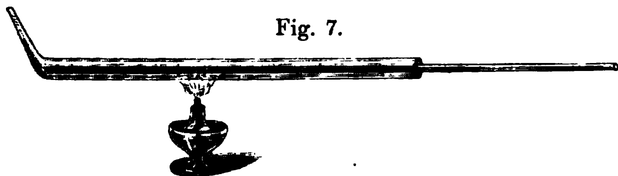


Fig. 6.



dass die Oeffnung beim Umschmelzen der Ränder ganz rund bleibe. Die Röhre muss nun zunächst vollständig getrocknet werden. Das Trocknen geschieht entweder, indem man das vorn mit Papier zugedrehte Rohr längere Zeit auf die Platte eines Stubenofens oder ein Sandbad legt, und dann und wann die darin enthaltene Luft mittelst einer eingeschobenen Glasröhre aussaugt, oder (wenn es schnell beendigt sein soll) indem man das Verbrennungsrohr durch Hin- und Herfahren über einer Gas- oder Weingeistlampe oder durch Umgeben mit heissem Sande seiner ganzen Länge nach erhitzt und fortwährend die heisse Luft mittelst der eingesteckten Glasröhre aussaugt (Fig. 7). Das Aussaugen bewirkt man am bequem-

Fig. 7.



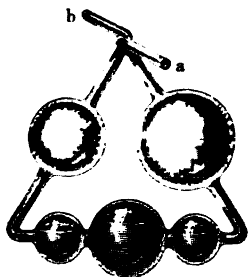
sten mit der Wasserluftpumpe, in Ermangelung einer solchen mit dem Mund. Die ganz trockne Röhre verschliesst man luftdicht mit einem Kork und legt sie bis zum Gebrauch an einen warmen Ort.

Hat man keine hinlänglich schwer schmelzbaren Röhren, so ist man genöthigt, dieselben mit einem dünnen Messing- oder Kupferbleche oder

mit Drahtgewebe zu umgeben und diese Umhüllungen mit einem Eisendraht zu umwinden.

4. Der Kaliapparat, ein von Liebig erdachter Glasapparat von beistehender Form (Fig. 8). Derselbe wird mit einer klaren, von kohlensaurem Kali möglichst freien Kalilauge von 1,27 specif. Gewicht (§. 66. 6*) so weit gefüllt, als es die Schattirung der Figur anzeigt. Das Füllen geschieht in der Art, dass man das Röhrenende *a* des Apparates (ja nicht das andere) in ein mit der Kalilauge gefülltes Gefäss steckt und mit dem Munde, mittelst eines Kautschukschlauches, am sichersten aber mit Hülfe eines Saugrohres, an dem Röhrenende *b* saugt (Fig. 9). Die beiden Röhrenenden trocknet man alsdann mit gedrehten Papierstreifchen vollständig aus und wischt den Apparat aussen mit einem reinen Tuche trocken ab**).

Fig. 8.



5. Die Chlorcalciumröhre, ein ebenfalls leicht im Handel zu habender Apparat. Fig. 10 zeigt sie in ihrer einfachsten ursprünglichen

Fig. 9.

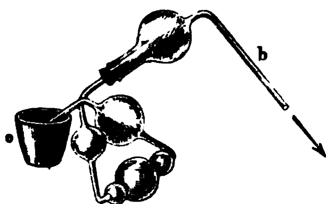


Fig. 10.



Form. Man füllt dieselbe also: zuerst verschliesst man das in die Kugel mündende Ende *a* der Röhre *ba* locker mit ein wenig Baumwolle und zwar in der Art, dass die Baumwolle etwa 1 Cm. in die enge Röhre hineinragt. Man vollbringt dies, indem man einen ganz lockeren Baumwollenpfropfen in die Mündung *c* steckt und alsdann bei *b* plötzlich und heftig saugt. — Man füllt alsdann die Kugel der Chlorcalciumröhre mit grösseren Stückchen Chlorcalcium (§. 66, 7. a), die Röhre *cd* mit kleineren, mit grobem Pulver untermischten bis *e*, setzt einen lockeren Baumwollenpfropf auf und verschliesst die Röhre mit einem Kork, in den

*) Ist die Kalilauge rein, d. h. enthält sie keine oder fast keine Thonerde und Kieselsäure, so kann man sie weit concentrirter nehmen, als von 1,27 specif. Gewicht, ohne dass sie schäumt. J. Löwe (Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 220) empfiehlt dieselbe durch Auflösen von 1 Theil gutem Aetzkali (welches etwa 80 Proc. Kalihydrat enthält) in 1 Theil Wasser zu bereiten. Ein mit solcher Lauge gefüllter Kaliapparat kann alsdann ohne neue Füllung zu mehreren Verbrennungen dienen.

**) In Betreff anderer, den Liebig'schen Kaliapparat ersetzender Apparate vergl. §. 182.

ein Stückchen Glasröhre gepasst ist, schneidet den nicht eingedrehten Theil des Korkes weg, übersiegelt denselben und schmelzt die Kante des Röhrchens *fg* (Fig. 11) bei *g* ein wenig rund. — Zweckmässiger noch wendet man die in Fig. 12 abgebildete Chlorcalciumröhre an, indem man bei dieser das zum grösseren Theil in der leeren Kugel *a* verdichtete Wasser nach dem Versuche ausgiessen und auf seine Reaction etc. prüfen kann. Sie bietet zugleich den Vortheil, dass man sie weit öfter ohne neue Füllung gebrauchen kann, als eine Röhre ohne leere Kugel. — Eine andere in Betreff des Wägens bequemere Form zeigt die Marchand'sche Chlorcalciumröhre (Fig. 13). Auch bei dieser bleibt die dem Verbrennungsrohr zuzukehrende Kugel *a* leer.

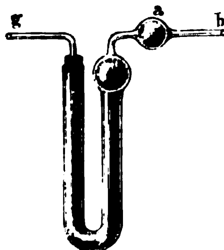
Fig. 11.



Fig. 12.



Fig. 13.



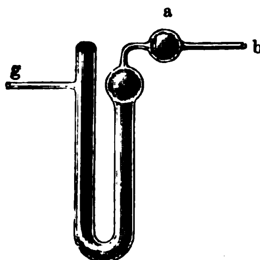
Um die durchbohrten Stopfen zu vermeiden, empfiehlt Volhard*) der Chlorcalciumröhre die Form zu geben, welche Fig. 14 zeigt.

Endlich kann man auch die beiden letzten Formen combiniren. Die Röhre erhält alsdann die Form der Fig. 15 (H. Fresenius**).

Fig. 14.



Fig. 15.



Um ganz sicher zu sein, dass die Chlorcalciumröhren nur Wasser und nicht zugleich geringe Mengen von Kohlensäure aufnehmen (denn das Chlorcalcium hat meist eine schwach alkalische Reaction), leitet man durch die fertig gefüllten Röhren einen langsamen Strom trocknen kohlensauren Gases und dann so lange trockne Luft, bis die Kohlensäure wieder vollständig aus den Röhren entfernt ist.

*) Ann. der Chem. 176, 339. — Zeitschr. f. anal. Chem. 14, 333. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 14, 334.

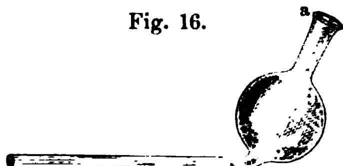
6. Ein Röhrchen von vulcanisirtem Kautschuk. Dasselbe sei so eng, dass es sich nur mit einiger Mühe einerseits über die Röhre *g* des Chlorcalciumrohres, andererseits über das Röhrenende *a* des Kaliapparates schieben lässt. Ein Umschnüren ist in dem Falle nicht nöthig. Wäre das Röhrchen etwas zu weit, so umbindet man es mit Fäden von gedrehter Seidenschnur oder auch mit ausgeglühtem Clavierdraht. — Man ersieht, dass es zweckmässig ist, das Röhrchen *g* des Chlorcalciumrohres von derselben Weite zu nehmen, welche die Röhre *a* des Kaliapparates hat. Das Kautschukröhrchen wird vor dem Gebrauche von etwa anhaftendem Schwefel gereinigt und im Wasserbade getrocknet.

7. Korkstopfen. Man nehme einen weichen, glatten, von sichtbaren Poren möglichst freien Korkstopfen, der sich in die Oeffnung des Verbrennungsrohres mit einiger Mühe höchstens zu einem Drittheil eindrehen lässt und dieselbe vollkommen schliesst, bohre mit Geduld und Sorgfalt mittelst einer feinen runden Feile ein ganz glattes und rundes Loch durch seine Achse, in welches das Röhrenende *ba* des Chlorcalciumrohres ganz genau passt, und trockne alsdann den Kork andauernd im Wasserbade. Es ist sehr zweckmässig, ausser dem zur Analyse zu verwendenden Kork einen zweiten in Reserve zu haben. — Anstatt der Korkstopfen kann man sich nach Sonnenschein*) auch der Stopfen aus gutem vulcanisirtem Kautschuk bedienen. Derselbe empfiehlt solche als dauerhaft, gut schliessend und nicht hygroskopisch **). Sie werden jetzt vielfach statt der Korkstopfen angewandt.

8. Mischungsmörser. Eine Reibschale von Porzellan, mehr breit als hoch, mit Ausguss. Sie sei innen nicht glasirt, ohne Vertiefungen und Sprünge. Man reinigt sie vor dem Gebrauche durch Ausspülen mit Wasser, stellt sie zum Trocknen an einen warmen Ort und lässt sie daselbst bis zum Gebrauche stehen.

9. Ein Saugrohr. Am besten von folgender Form (Fig. 16). In die Mündung *a* wird ein durchbohrter Kork gedreht, in dessen Oeffnung die Röhre *b* des Kaliapparates passt. Statt jenes kann man sich auch recht gut eines Kautschukschlauches bedienen ***).

Fig. 16.



10. Eine an beiden Enden offene, etwa 60 Cm. lange Glasröhre, welche so weit ist, dass sie sich über den Schnabel des Verbrennungsrohres schieben lässt; dieselbe wird beim Gebrauch an ein Filtrirgestell angelehnt †).

*) Journ. f. prakt. Chem. 67. 153. **) Vergl. jedoch Dibbits, Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 157. ***) In neuerer Zeit wird das früher fast allgemein übliche Durchsaugen von Luft mittelst des Mundes meist durch ein Durchsaugen mittelst eines Aspirators ersetzt, siehe unten. †) Auch diese Röhre wird jetzt meist durch ein System von Röhren ersetzt, welche Natronkalk und Chlorcalcium enthalten, siehe unten.

11. Ein Bogen Glanzpapier; derselbe ist an den Kanten zu beschneiden.

12. Kupferoxyd. Mit dem nach §. 66. 1. bereiteten Kupferoxyd*) füllt man einen etwa 100 CC. fassenden hessischen Tiegel fast voll, bedeckt ihn mit einem gehörig übergreifenden Deckel, erhitzt ihn zwischen Kohlen oder in einem geeigneten Gasofen**) zum ganz gelinden Glühen und sorgt, dass er bis zum Gebrauche gerade so weit abgekühlt ist, dass man ihn eben, aber kaum mit der Hand anfassen kann. —

13. Eine Luftpumpe mit Chlorcalciumrohr (siehe Fig. 24). Wegen der Ausführung der Analysen ohne diesen Apparat vergleiche §. 176, 178, 179. —

14. Heisser Sand. Derselbe wird entweder vom Sandbade genommen, oder er muss eigens zu diesem Behufe erhitzt werden. Seine Temperatur sei höher als 100° C., aber nicht so hoch, dass ein hineingestecktes Papier gebräunt wird.

15. Eine Holzrinne zur Aufnahme des Sandes, siehe Fig. 24.

16. Ein Verbrennungsofen. In früherer Zeit bediente man sich ausschliesslich des auf Holzkohlenfeuerung berechneten Liebig'schen Verbrennungsofens. Neben diesem kamen später Oefen mit Weingeistheizung in Gebrauch, und gegenwärtig sind in den meisten Laboratorien Gasverbrennungsöfen eingeführt, nicht weil sie besser, sondern nur weil ihr Gebrauch angenehmer, reinlicher und bequemer ist. Wir betrachten zuerst den Kohlenofen dann die Gasöfen.

a. Der Liebig'sche Verbrennungsofen ist von Eisenblech, hat die Form eines langen, oben und hinten offenen Kastens und dient dazu, das Verbrennungsrohr mittelst glühender Holzkohlen zu erhitzen. — Fig. 17 zeigt denselben von oben gesehen. Er ist 50 bis 60 Cm. lang und 7 bis 8 Cm. tief; der Boden, welcher durch Ausschneiden von schmalen Streifen des Blechs in einen Rost

Fig. 17.



*) Enthält der zur Darstellung des Kupferoxyds zu verwendende Kupferhammerschlag Kalk, so digerire man denselben erst mit Wasser unter Zusatz von etwas Salpetersäure längere Zeit, wasche ihn aus und behandle ihn dann entweder so oder nach vorherigem Glühen in der Muffel mit chlorfreier Salpetersäure. — Chlorkupfer enthaltendes Kupferoxyd reinigt man nach E. Erlenmeyer am besten dadurch, dass man das in einer Röhre befindliche Oxyd erst in einem Strome feuchter Luft und zuletzt, wenn die entweichenden Gase Lackmuspapier nicht mehr röthen, in trockner Luft glüht, bei welchen Operationen auch alle etwa noch vorhandenen Reste von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs entfernt werden. — Von allen schädlichen Verunreinigungen sicher freies Kupferoxyd erhält man durch Auflösen galvanisch niedergeschlagenen Kupfers in vollkommen reiner Salpetersäure, Abdampfen und geeignetes Glühen des erhaltenen salpetersauren Kupferoxydes (C. Reischauer, Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 197. — J. Löwe, daselbst 9. 217).

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 194.

verwandelt ist, hat eine Breite von etwa 7 Cm. Die Seitenwände sind etwas nach aussen geneigt, so dass ihre Entfernung von einander etwa 12 Cm. beträgt. Zum Tragen des Verbrennungsrohres dienen aufrechtstehende Stücke von starkem Eisenblech, welche die Gestalt *D* der Fig. 18 besitzen und auf dem Boden des Ofens in Zwischenräumen von etwa 5 Cm. festgenietet sind. Die Höhe derselben correspondirt genau mit der runden Oeffnung in der Vorderseite des Ofens (Fig. 18 A). Diese Oeffnung sei so gross, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hindurchgeschoben werden kann. Von den beiden Schirmen hat der eine die Form der Fig. 19, der andere die der Fig. 18 A, wenn man sich an der oberen Kante derselben einen umgebogenen Rand denkt. Ihre Ausschnitte seien so weit, dass die Röhre mit Leichtigkeit hineingelegt werden kann. — Den Verbrennungsofen stellt man zweckmässig auf zwei auf einer festen Unterlage ruhende Backsteine und gibt ihm eine etwas nach vorn geneigte Lage, indem man zwischen die Unterlagen ein Holz schiebt (siehe Fig. 26). Die vorderen Rostöffnungen jedoch dürfen durch die Backsteine nicht verschlossen werden. Hat man gute Röhren, so bewirkt man die geneigte Lage des Ofens zweckmässiger, indem man ein Eisenstäbchen oder ein Ziegelstück zwischen den Ofen und den Backstein, auf dem er ruht, schiebt, in diesem Falle hat die Luft zu allen Rostöffnungen Zutritt; oder man stellt, wie es jetzt gewöhnlich geschieht, den Ofen geradezu auf einen Dreifuss. — Legt man die Röhre in eine flach gewölbte Rinne von ganz dünnem Eisenblech, so wird sie sehr geschont. — Einen Kohlenofen mit regulirbarem Luftzutritt hat Gawalovski empfohlen*).

Fig. 18.

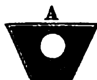




Fig. 19.



b. Gasöfen zur Erhitzung von Röhren sind von den verschiedensten Einrichtungen in Vorschlag und Gebrauch gekommen**).

Fig. 20 stellt eine besonders häufig angewandte Construction dar***). Der Apparat besteht aus zwei Theilen, dem Lampensysteme und dem

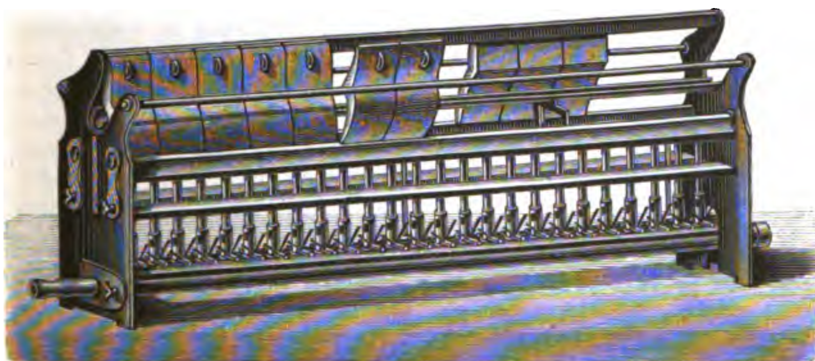
*) Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 309.

**) Vergl. die Abhandlungen von v. Baumhauer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 21), — Hofmann (ebendaselbst 90. 235), — Sonnenschein (Journ. f. prakt. Chem. 55. 478), — Magnus (Journ. f. prakt. Chem. 60. 32), Wetherill (Liebig-Kopp's Jahresb. 1855. 828), — Pebal (Annal. d. Chem. und Pharm. 95. 24), — J. Lehmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 180), — v. Babo (Ber. über die Verhandl. der Gesellsch. f. Beförderung der Naturw. zu Freiburg im Br. 1857, Nr. 22 u. 23, — Heintz (Pogg. Annal. 103. 142), — G. J. Mulder (Scheik. Verhandel: en Onderzoek. II. deel. 2. stuk. Ondez. 289), — A. W. Hofmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 107. 37), — Berthelot (Compt. Rend. 48. 469), — Erlenmeyer, (Annal. d. Chem. u. Pharm. 139. 17, auch Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 110), — Leopolder (Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 198), — Donny (daselbst 118. 200), — Glaser (Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. 7. 213, auch Zeitschr. f. anal. Cem. 9. 392.

***) Vergl. das Preisverzeichniss der Bunsen'schen Aparate vom Universitätsmechanikus Desaga in Heidelberg. Heidelberg, Druck von Julius Groos, 1873, S. 36.

Gestelle. Jenes ist gebildet aus 15 bis 25 Bunsen'schen Brennern, von denen jeder mit einem besonderen Hahn und einem Ringe zur Regulirung des Luftzutrittes versehen ist. Die Brenner sind aufgeschraubt auf eine 48 bis 78 Cm. lange, 25 Mm. weite Röhre, welche durch einen weiteren

Fig. 20.



oder 2 bis 3 etwas weniger weite Röhrenansätze mit dem gaszuführenden Rohre verbunden sind. Die Brennerröhren sind oben schlitzförmig. Das eiserne Gestell, welches Figur 20 zeigt, ist das v. Babo'sche mit Verbesserung von Erlenmeyer*). Die Flammen schlagen durch einen Schlitz, umspülen das in einer mit Magnesia oder Asbest ausgefütterten, auf schmalen Trägern ruhenden Eisenblechrinne oder auf Rinnen von feuerfestem Thon, welche nach Löwe zweckmässig der Länge nach mit einzelnen feinen Oeffnungen versehen sind, liegende Rohr und entweichen oben wiederum durch einen Schlitz. (Löwe**) umgibt die Röhre auch oben mit Thonrinnen, so dass die Glasröhre ganz von einer Thonrinne umgeben wird). —

Die Hitze wird zusammengehalten und reverberirt durch die zu beiden Seiten aufgesetzten, zusammen einen Dom bildenden, feuerfesten Thonstücke, von denen die auf einer Seite ein für alle Mal befestigt, die auf der anderen aber einzeln beweglich sind, so dass man sie je nach Bedarf aufstellen und wegnehmen kann. Die Röhre, auf welcher die Brenner aufgeschraubt sind, sowie auch die Rinnen, in welchen die Thonstücke aufsitzen, sind in senkrechter Richtung verstellbar, so dass man die Stellung der Thonstücke Röhren von verschiedener Dicke anpassen und die Entfernung der die Verbrennungsröhre tragenden Rinne von den Brennern vergrössern oder verringern kann.

Als sehr bewährt wird auch der Heintz'sche Apparat gerühmt. Derselbe findet sich in der Preisliste von Hugershoff in Leipzig 1874,

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 139. 70. — Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 110.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 222.

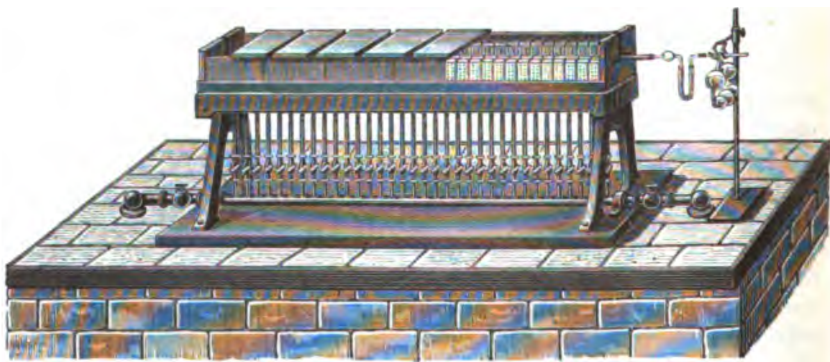
S. 55 abgebildet. Ich kenne denselben nicht aus eigenem Gebrauche. — Wesentlich abweichend in der Einrichtung, und in seinen Leistungen — freilich auch bei grösserem Gasverbrauch — ganz vorzüglich ist der von A. W. Hofmann *) construirte, namentlich in England verbreitete Ofen, dessen Einrichtung sich aus Fig. 21 und Fig. 22 ergiebt.

In die etwa 90 Cm. lange und 2 Cm. dicke Messingröhre *a* (in Fig. 21), welche auf beiden Seiten mit der Gasleitung in Verbindung steht, sind 30 bis 34 mit Hähnen und Luftregulatoren versehene Röhren *b* befestigt, deren jede einen Querarm *c c* trägt. In jeden dieser Querarme sind fünf gewöhnliche Gasbrenner (Fischschwanzbrenner, welche bei vollem Lichteffect beiläufig in einer Stunde 4 Cubikfuss Gas verbrauchen) eingeschraubt, auf welche man die entsprechende Anzahl von Thonbrennern aufsetzen kann. Die Thonbrenner *d*, *d*, *d*, *d* sind einfache, stark gebrannte, hohle, oben geschlossene Cylinder von gewöhnlichem Pfeifenthon oder ähnlicher Masse, 8,5 Cm. hoch, von 2 Cm. äusserem und 1 Cm. innerem Durchmesser, deren Seitenwände mit vielen kleinen Oeffnungen versehen sind vom Durchmesser einer Stecknadel. Ein Cylinder von angegebenen Dimensionen hat 10 Reihen, jede von 15 Löchern. Die Thonbrenner *e* sind ganz ähnlich beschaffen, aber nur 4,5 Cm. hoch und 70

Fig. 21.



Fig. 22.



bis 80 Brennlöcher enthaltend. Die niedrigen Thonbrenner dienen als Unterlage für die Verbrennungsröhre *f*, welche auf diese Art in eine Rinne von Thon zu liegen kommt. Das ganze System der neben einander stehenden Brennerarme erhält durch einen starken eisernen Rahmen *g*, *g* die nöthige Stabilität. Dieser ruht auf zwei starken gusseisernen Füssen, *h*, *h*, welche auf die eiserne Platte *i* aufgeschraubt sind. Der

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 107. 39.

eiserne Rahmen *g, g* enthält überdies eine Rinne, in welche sich bewegliche Seitenplatten von Thon, *k,k*, einschieben lassen. Letztere sind von derselben Höhe wie die grösseren Brenner; da sie aber auf dem Rahmen aufsitzen, so überragen sie dieselben um etwa 1,5 Cm. Auf die Seitenplatten endlich werden bewegliche Deckplatten *l*, gleichfalls von Thon, aufgelegt. Die ganze Anordnung ergibt sich aus Fig. 22.

In dem vorderen, dem Kaliapparate zugewendeten Theile sind die Seitenplatten und Deckplatten weggelassen, um die Stellung der Thonbrenner zu veranschaulichen. Während der Verbrennung sind alle Brenner mit Thonplatten umgeben, wie dies der hintere Theil des Apparates darstellt. Der geeignetste Zwischenraum zwischen den einzelnen Brennern ist 3 Mm. Da es von Wichtigkeit für eine gleichmässige Temperatur ist, dass die Entfernung zwischen den einzelnen Brennerarmen sich stets gleich bleibe, so ist die Stellung derselben durch entsprechende Vertiefungen in dem eisernen Rahmen *g, g* (Fig. 21) noch besonders gesichert.

Schliesslich führe ich noch den unter Kekulé's Mitwirkung von C. Glaser auf Grundlage des Donny'schen Princips construirten Gasofen an, der — eben so wie der Hofmann'sche — die Röhren sehr schont, aber auch einen grösseren Gasconsum bedingt als der Erlenmeyer'sche Ofen. Seine Eigenthümlichkeit liegt darin, dass die Verbrennungsröhre von einer Reihe neben einander gestellter, mit Löchern versehener Eisenstücke getragen wird, welche wieder mit durchlöcherten Thondeckeln versehen sind. Die heissen Verbrennungsgase der Flamme, welche zunächst die Eisenunterlagen der Röhre erhitzen, müssen durch die beiden Systeme von Oeffnungen streichen und die Röhre wird demnach von allen Seiten, namentlich auch von oben erhitzt. Da die Eisenstücke verschiebbar sind, so kann man, wenn es sich darum handelt, die Wärmeleitung zu vermindern, einzelne der Eisenstücke durch kleine Zwischenräume von den anderen isoliren. Der Ofen wird von C. Gerhardt in Bonn geliefert. Da dieser Ofen namentlich bei Analysen im Sauerstoffstrom ausgezeichnete Dienste leistet, so soll er erst mit allem Zubehör im §. 178 abgebildet und genauer beschrieben werden.

II. Ausführung der Analyse.

a. Man bestimmt zuerst das Gewicht des Kaliapparates, nachher das der Chlorcalciumröhre, bringt sodann von der Substanz etwa 0,350 bis 0,600 Grm. (bei sauerstoffreichen mehr, bei sauerstoffarmen weniger) in das nicht mehr warme Röhrchen, sorgt, dass an den Wänden des Röhrchens, wenigstens oben, keine Substanz hängt, verstopft das Röhrchen und wägt dasselbe mit seinem Inhalte genau. Da man das Gewicht des leeren Röhrchens sammt Stopfen beiläufig kennt, so ist man sicher gestellt, dass man nicht zu viel oder zu wenig Substanz darin hat.

b. Man breitet auf einem reinen Tisch den Bogen Glanzpapier aus und stellt den noch ziemlich warmen Mischungsmörser darauf, spült alsdann die noch warme Verbrennungsröhre wie auch die Reibschale mit

ein wenig des noch warmen Kupferoxyds aus (das so gebrauchte Kupferoxyd wird zurückgelegt) und füllt nunmehr die Verbrennungsröhre bis an *b* (Fig. 23) mit Kupferoxyd an, und zwar direct aus dem Tiegel, indem man das Oxyd mit dem Rohre gleichsam schöpft (oder auch mit Hülfe eines kleinen warmen Trichterchens von Kupferblech und eines Theelöffels von Argentan). — Man gibt jetzt einen Theil des Kupferoxyds aus der Röhre in die Reibschale, schüttet die Substanz aus dem Röhrchen darauf, klopft dieses möglichst vollständig aus, verstopft es wieder und stellt es einstweilen an einen sicheren Ort bei Seite, denn es muss noch zurückgewogen werden. Man mengt nun das im Mörser befindliche Kupferoxyd mit der Substanz durch fleissiges Zusammenreiben (wobei heftiges Aufdrücken zu vermeiden ist) aufs Innigste, schüttet dann fast den ganzen Rest des in die Röhre eingefüllten Kupferoxyds in die Reibschale, so dass nur eine 3 bis 4 Cm. betragende Lage in der Röhre bleibt, und mischt das hinzugekommene Oxyd mit dem ersterhaltenen Gemenge genau. Man nimmt jetzt den Pistill aus dem Mörser, nachdem man ihn rein abgeklopft hat und füllt die Mischung in das Rohr, indem man sie mit diesem mit Hülfe einer drehenden Bewegung gewissermaassen schöpft. Den im Mörser bleibenden Rest schüttet man auf ein glattes Kartenblatt und von diesem in die Röhre. — Man gibt alsdann neuerdings eine kleine Portion Kupferoxyd in die Reibschale, reibt dieselbe damit aus, bringt es dann ebenfalls in die Röhre (wodurch diese etwa bis *a* angefüllt sein wird), füllt dieselbe zuletzt mit reinem Kupferoxyd bis auf etwa 3 bis 4 Cm. an, setzt vor das Kupferoxyd zweckmässig einen Pfropf von durch Glühen bei Luftzutritt oxydirten Kupferdrehspänen und verschliesst die Röhre einstweilen mit einem Korke. — Das Einfüllen des Gemisches in die Röhre nimmt man über dem Bogen Papier vor, damit, wenn etwa etwas verschüttet wird, dasselbe wieder in den Mörser gebracht werden kann *).

Fig. 23.

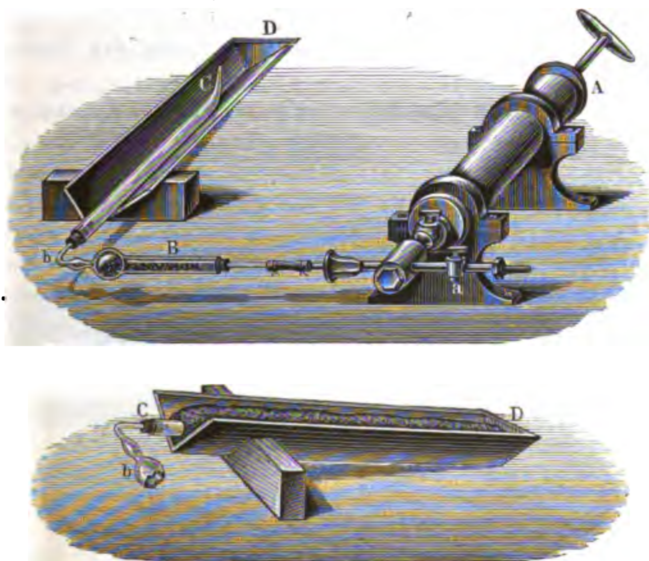


c. Man klopft die gefüllte Röhre der Länge nach wiederholt auf einen Tisch auf, so dass der Schnabel der Röhre von Kupferoxyd völlig frei wird, und sich über der Mischung ein Canal bildet, so wie dies die

*) In G. J. Mulder's Laboratorium habe ich die Operation des Einfüllens auf eine andere gewiss nicht minder zweckmässige Art vornehmen sehen. Die in einer kleinen kupfernen Reibschale bereitete Mischung wurde nämlich durch einen glatten warmen kupfernen Trichter in die in einem Retortenhalter aufrecht eingespannte Verbrennungsröhre eingeschüttet, was sich leicht und mit grosser Geschwindigkeit bewerkstelligen liess. — Der vordere Theil der Röhre wird mit körnigem Kupferoxyd gefüllt, dessen Schicht mindestens 2 Decimeter betragen muss, ein Canal in demselben nicht gestattet und durch einen Pfropf von Kupferdrehspänen Sorge getragen, dass kein Kupferoxyd durch die Gase fortgetrieben werde. Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 7.

Schattirung in Fig. 23 anzeigt. Kann man seinen Zweck auf die angeführte Weise nicht erreichen (wie dies bei falscher Form des Schnabels häufig vorkommt), so stösst man die Röhre wagerecht mit ihrer Mündung einigemal gegen einen Tisch. — Man legt dieselbe alsdann in die Holzrinne *D* (Fig 24), verbindet sie mittelst eines Korkes mit dem Chlorcalciumrohr *B*, welches andererseits mit einer Handluftpumpe in Ver-

Fig. 24.



bindung steht, und umgibt die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach mit dem heissen Sande. Man pumpt jetzt die Luft langsam aus (bei schnellem unvorsichtigem Ziehen pumpt man einen Theil der Mischung in die Chlorcalciumröhre), lässt alsdann durch Oeffnen des Hahnes *a* neue (beim Durchstreichen durch die Chlorcalciumröhre getrocknete) Luft eintreten, pumpt wieder aus und wiederholt dies 10- bis 12mal. Man kann alsdann sicher sein, alle und jede Feuchtigkeit, die das Kupferoxyd beim Mischen angezogen haben könnte, aus der Röhre entfernt zu haben. — Bedient man sich anstatt einer Handluftpumpe einer Wasserluftpumpe, so schaltet man zwischen diese und das Chlorcalciumrohr *B* (Fig. 24) die gabelförmige Glasröhre Fig. 25 ein, verbindet ihr Ende *a* mit dem Chlorcalciumrohr und ihr Ende *b* mit der Luftpumpe, während man *c* mit einem kleinen durch Quetschhahn geschlossenen Kautschukschlauch versieht. Nach jedem Auspumpen lässt man alsdann durch *c* Luft eintreten.

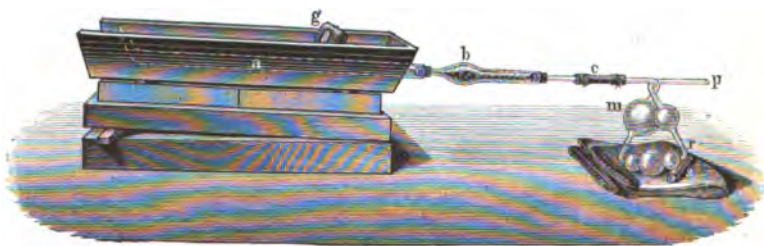
Fig. 25.



d. Man verbindet das Ende *b* (Fig 26) der gewogenen Chlorcalciumröhre mittelst des getrockneten Korkes mit dem Verbrennungsrohre, legt dieses in den auf seiner Unterlage etwas nach vorn geneigt stehenden Verbrennungsofen, verbindet alsdann das andere Ende des Chlorcalciumrohres mittelst des Kautschukröhrchens mit dem Ende *m* des Kaliapparates und schnürt — sofern eine Umbindung überhaupt nothwendig ist — die Seidenfäden fest. Man stemme beim Anziehen die Gelenke der Daumen gegen einander, sonst zertrümmert man, wenn einmal eine der Schnüre reisst, die ganze Vorrichtung. Den Kaliapparat stellt man zweckmässig auf ein zusammengelegtes Tuch. — Die Anordnung des Ganzen zeigt Fig. 26.

e. Es handelt sich jetzt darum, zu prüfen, ob der Apparat schliesst.

Fig. 26.



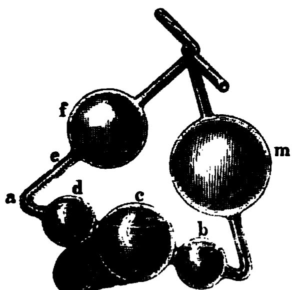
Um dies zu erfahren, gibt man dem Kaliapparat die Stellung, die er in Fig. 26 zeigt, d. h. man schiebt ein fingerdickes Stück Holz (*s*), einen Kork oder dergleichen unter die Kugel *r* des Apparates, so dass dieselbe höher zu liegen kommt, erwärmt alsdann die Kugel *m*, indem man ihr eine glühende Kohle nähert, bis eine Portion Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, nimmt dann das Holz *s* weg und lässt erkalten. Die Kalilauge steigt nunmehr in der Kugel *m* empor und füllt dieselbe mehr oder weniger an. Bleibt der Gleichgewichtszustand, den sie nach völligem Erkalten angenommen hat, einige Minuten hindurch derselbe, so kann man überzeugt sein, dass der Apparat schliesst; stellt sich hingegen die Lauge in beiden Schenkeln allmählich wieder gleich hoch, so schliesst er nicht. (Man benutzt die Zeit zwischen beiden Beobachtungen zweckmässig zum Zurückwägen des Röhrchens, in dem man die Substanz abgewogen hatte.)

f. Man rückt die Verbrennungsröhre so zurecht, dass sie 3 bis 4 Cm. aus dem Ofen herausragt, hängt den einfachen Schirm zum Schutze des Korkes über den Vorderrand des Ofens und setzt den doppelten etwa 6 Cm. davon entfernt über die Röhre (siehe Fig. 26), schiebt das Holz *s* wieder bei *r* unter den Kaliapparat und legt alsdann zuerst unter den durch den Schirm abgeschlossenen Theil der Röhre kleine, völlig glühende Kohlen, umgibt allmählich diesen Theil ganz da-

mit und lässt ihn ins Glühen kommen *). Man setzt jetzt den Schirm 3 Cm. zurück, legt neue Kohlen auf und fährt auf diese Weise fort, indem man immer erst dann weiter rückt, wenn der vor dem Schirm liegende Theil völlig glüht, bis ans Ende der Röhre. Man trägt Sorge, dass alle vor dem Schirm im Ofen liegenden Theile der Röhre stets im Glühen bleiben. Der aus dem Ofen herausragende Theil muss so heiss gehalten werden, dass man ihn mit den Fingern nur sehr kurze Zeit anfassen kann, ohne sich zu verbrennen. Die ganze Operation ist in der Regel in $^3/_4$ bis 1 Stunde beendigt. Es ist ganz überflüssig und zweckwidrig, die Kohlen fortwährend durch Zuwehen von Luft anzufachen. Dasselbe geschieht nur zuletzt, wie wir sogleich sehen werden.

Im Kaliapparat wird die Lauge beim Erhitzen des vorderen Theiles der Röhre allmählich aus der Kugel *m* verdrängt, lediglich durch die Ausdehnung der erhitzten Luft. Sobald man an das zum Nachspülen verwendete Kupferoxyd kommt, entwickelt sich ein wenig Kohlensäure und Wasserdampf, welche die im Apparat befindliche Luft vor sich hertreiben und veranlassen, dass dieselbe in grossen Blasen durch den Kaliapparat geht. — Sowie man aber mit der Erhitzung zur eigentlichen Mischung gelangt, beginnt eine raschere Gasentwickelung. Die anfangs kommenden Blasen werden, indem der Kohlensäure noch Luft beigemengt ist, nur zum Theil, die später kommenden aber so vollständig absorbirt, dass nur manchmal noch eine Luftblase hindurchgeht. Man leitet den Verbrennungsprocess in der Weise, dass sich die Blasen in Zwischenräumen von $^1/_2$ bis 1 Secunde folgen. Die normale Stellung der Kalilauge während der Operation erkennt man aus Fig. 27.

Fig. 27.



Man sieht hieraus, dass eine durch *m* eintretende Luftblase erst in die Kugel *b*, dann von *b* nach *c*, und von *c* nach *d* gluckt, über die in *d* befindliche Lauge hinstreicht und endlich durch die die Oeffnung der Röhre *ae* eben noch sperrende Lauge in *f* austritt.

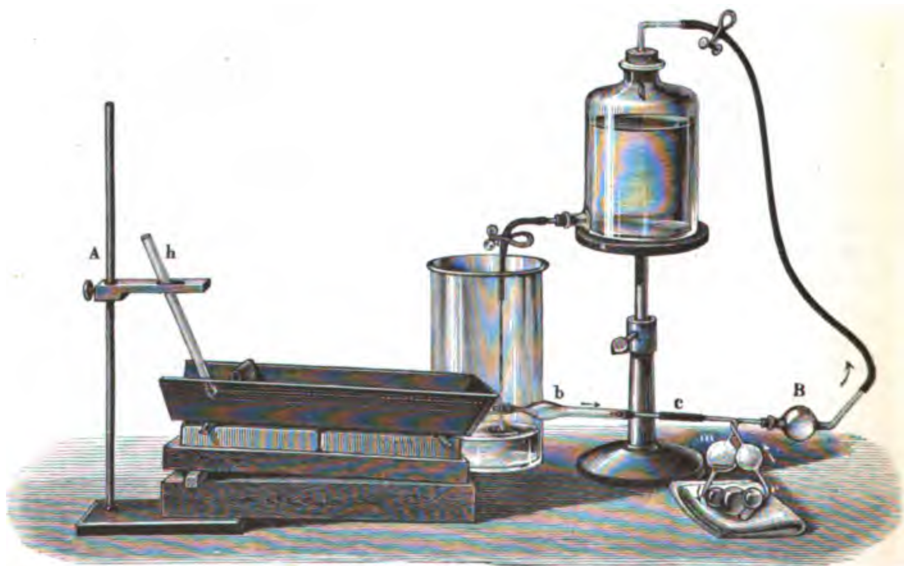
g. Wenn die ganze Röhre mit glühenden Kohlen umgeben ist, und die Gasentwickelung nachgelassen hat, facht man, mit Hülfe eines Stückes Pappe, die Kohlen etwas an; und wenn auch jetzt keine Gasblasen mehr kommen, stellt man zuerst den Kaliapparat gerade, nimmt alsdann die Kohlen am hintersten Ende der Röhre weg und stellt den Schirm vor den Schnabel. Die hierdurch bewirkte Abkühlung einerseits, und das Absorbirtwerden der im Kaliapparat befindlichen Kohlensäure andererseits bewirken, dass die Lauge in demselben am Anfange langsam, sobald sie aber einmal in die Kugel *m* gekommen ist, schnell zurücksteigt. (Es ist

*) Bei Anwendung der Gasöfen ersetzen natürlich die nach einander entzündeten Flammen der einzelnen Brenner die Wirkung der Kohlen.

hierbei, wenn man den Kaliapparat gerade gestellt hat, nicht die mindeste Gefahr des Zurücktretens in die Chlorcalciumröhre vorhanden.) Wenn sich die Kugel *m* etwa zur Hälfte mit Lauge gefüllt hat, kneipt man mittelst einer Drahtzange oder Scheere das Spitzchen des Schnabels der Verbrennungsröhre ab. Sobald dies geschehen, setzt sich die Lauge im Kaliapparat wieder ins Gleichgewicht. Man gibt demselben jetzt wieder seine ursprüngliche schiefe Stellung, steckt die (§. 174. 10.) erwähnte, an den Arm eines Filtrirgestells gelehnte Glasröhre über den Schnabel, wartet einige Minuten, auf dass die Kohlensäure im Chlorcalciumrohre und der Verbrennungsröhre von der Kalilauge absorbirt werde und saugt alsdann mittelst der Saugpipette oder eines Kautschukschlauches langsam Luft aus, und zwar so lange, bis sich die zuletzt kommenden Blasen im Kaliapparate nicht mehr verkleinern.

Die Anordnung, welche der Apparat dabei hat, zeigt Fig. 28.

Fig. 28.



Saugt man die Luft anstatt mit dem Munde mittelst eines kleinen Aspirators (Fig. 28) aus, so hat man den Vortheil, das Volumen der durchgesaugten Luft genau bestimmen zu können. Liebig schrieb vor, nicht mehr durchzusaugen, als ein dem Inhalte der Chlorcalciumröhre und des Verbrennungsrohres gleiches Quantum, also etwa 80 bis 100 Kubik-Centimeter. — Mehr darf man, wenn man die einfache Liebig'sche Vorrichtung, das heisst die aufgesetzte Röhre *h* und einen Kaliapparat ohne Natronkalkröhrchen anwendet, auch in der That nicht durchsaugen, weil sonst merkliche Fehler entstehen müssen.

Die Analyse ist jetzt beendet. — Man entfernt den Kaliapparat, dreht die Chlorcalciumröhre sammt dem Stopfen, welcher nicht angebrannt sein darf, aus der Röhre, nimmt alsdann auch diesen weg und lässt die Apparate abkühlen. Nach Verlauf einer halben Stunde *) wägt man den Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre und schreitet alsdann zur Berechnung der Resultate. Dieselben fallen im Ganzen sehr befriedigend aus. Den Kohlenstoff erhält man fast ganz genau, jedoch eher etwas zu gering, etwa 0,1 Proc., als zu hoch. Es kommen hier einige Fehlerquellen in Betracht, von denen jedoch keine das Resultat erheblich ändert, und die sich gegenseitig theilweise compensiren. Erstens wird durch die die Kalilauge während der Verbrennung und zuletzt beim Durchsaugen durchströmende Luft eine Spur Feuchtigkeit aus ersterer weggeführt. Dieser Fehler wird vermehrt, wenn die Gasentwickelung sehr rasch ist, in welchem Falle die Kalilauge sich erwärmt, sowie wenn Stickgas oder Sauerstoffgas durch den Kaliapparat streichen (vergl. §. 178 und §. 183). Er lässt sich beseitigen, wenn man das Ausgangsrohr des Kaliapparats mit einem mitgewogenen Röhrchen mit festem Kalihydrat verbindet. — Zweitens werden mit der zuletzt hindurchgesaugten Luft Spuren von Kohlensäure aus der Atmosphäre in den Kaliapparat hineingesaugt. Dieser Umstand lässt sich beseitigen, wenn man beim Durchsaugen den Schnabel der Röhre mit einem Kalihydrat enthaltenden Rohre durch einen Kork oder Schlauch verbindet. — Drittens wird bei an Wasser oder Wasserstoff sehr reichen Verbindungen das Gewicht des Kaliapparates dadurch nicht selten ein wenig vermehrt, dass die Kohlensäure im Chlorcalciumrohr nicht genügend getrocknet wird, ein Fehler, den man dadurch umgehen kann, dass man das Chlorcalciumrohr durch einen etwas concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Apparat ersetzt, vergl. §. 182.

Den Wasserstoff erhält man in den meisten Fällen etwas zu hoch und zwar durchschnittlich um 0,1 bis 0,15 Proc., was hauptsächlich daher rührt, dass zuletzt mit der Luft ein wenig Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr gesaugt wird, eine Sache, der durch ein beim Durchsaugen aufgestecktes, Kalihydrat enthaltendes Rohr vorgebeugt werden kann. — Ich bemerke ausdrücklich, dass es bei weitem in den meisten Fällen höchst überflüssig ist, zur Vermeidung dieser Fehlerquellen das Verfahren complicirter zu machen, zumal man ihren Einfluss auf die Resultate durch unzählige Versuche kennt.

---

*) Löwe hält — wenigstens bei seinen mit concentrirter Kalilauge gefüllten Kaliapparaten — eine halbe Stunde Abkühlungszeit für nicht genügend. Nach ihm wird das Gewicht des Apparates erst nach 2 bis 3 Stunden constant. Die offenen Enden des Apparates werden während des Erkaltens (nicht während des Wägens) verschlossen, indem man Endchen Kautschukschlauch mit eingeschobenen Glasstäbchen überschiebt.

2. Bunsen's Modification des in 1. beschriebenen Verfahrens*).

§. 175.

Das Wesen dieser Modification, welche namentlich dann der in 1. beschriebenen Methode vorgezogen werden muss, wenn man mit sehr hygroskopischen Substanzen oder mit solchen zu thun hat, die sich ohne Gefahr einer Zersetzung nicht mit warmem Kupferoxyd mischen lassen, besteht darin, dass man das Kupferoxyd in einer verschlossenen Röhre oder einem verschlossenen Kolben erkalten lässt, dass die Mischung der Substanz mit dem Kupferoxyde nicht in einer Reibschale, sondern in der Röhre selbst geschieht und dass somit — da bei dieser Art des Mischens dem Kupferoxyde die Gelegenheit benommen ist, Wasser aus der Luft anzuziehen — das Auspumpen der Röhre erspart wird.

Das Abwägen der getrockneten Substanz geschieht in einem etwa 20 Cm. langen, am einen Ende zugeschmolzenen, dünnwandigen Glasröhrchen von etwa 7 Millim. innerem Durchmesser, dessen offenes Ende durch einen kleinen glatten Kork während des Wägens verschlossen wird.

Ausser diesem Röhrchen erfordert das Bunsen'sche Verfahren: Verbrennungsrohr, Kaliapparat, Chlorcalciumrohr, Kautschukröhrchen, durchbohrten Kork, Saugrohr, Verbrennungsofen und Kupferoxyd (siehe §. 174).

Um das frisch ausgeglühte Kupferoxyd erkalten zu lassen und es in die Verbrennungsröhre einzufüllen, ohne dass es Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, bedient man sich einer weiteren, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre oder eines Kolbens (Fig 29).

Fig. 29.



Fig. 30.

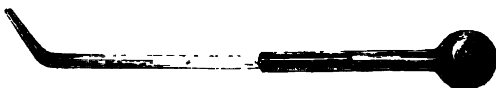
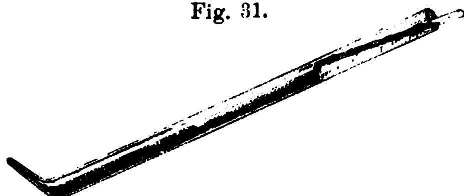


Fig. 31.



Das Kupferoxyd wird noch sehr heiss eingefüllt und dann die Röhre oder der Kolben mit einem Kork luftdicht verschlossen. Es ist zeitersparend, wenn man gleich so viel Kupferoxyd einfüllt, als man zu mehreren Analysen bedarf. Bei gutem Verschluss ist der Inhalt nach mehre-

*) Kolbe im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente S. 186. — A. Strecker im Handwörterbuch der Chemie, zweite Auflage I. 852.

ren Tagen noch brauchbar, auch wenn man davon bereits einen Theil verbraucht und den Kolben schon mehrmals geöffnet hat.

Das Füllen der getrockneten und mit etwas Kupferoxyd ausgespülten Röhre geschieht auf folgende Weise. Man bringt zuerst in das hintere Ende derselben eine etwa 10 Cm. lange Schicht Kupferoxyd dadurch, dass man das Verbrennungsrohr in die das Kupferoxyd enthaltende Röhre oder den Kolben einschiebt (Fig. 30) und bei schiefer Richtung etwas klopft.

Kurz zuvor ist das die Substanz enthaltende Röhrchen mit dem Korke genau gewogen worden. Nachdem man den Kork behutsam abgenommen hat, so dass kein Stäubchen dabei verloren geht, führt man jenes mit dem offenen Ende so tief wie möglich in die Verbrennungsröhre ein und giesst daraus, während beide, wie in Fig. 31, ein wenig abwärts geneigt sind, durch Drehen desselben nach Gutdünken die zur Analyse nöthige Quantität aus. Man drückt hierbei den Rand des Röhrchens gelinde gegen die obere Wand des Verbrennungsrohres, um zu verhindern, dass er mit dem bereits ausgeschütteten Pulver in Berührung kommt.

Sobald man auf diese Weise eine genügende Menge davon ausgeschüttet hat, bringt man die Verbrennungsröhre wieder in die horizontale Lage, so dass das Röhrchen dadurch eine etwas geneigte Stellung bekommt, nämlich mit dem verschlossenen Ende abwärts gekehrt ist. Wenn man es alsdann langsam, drehend herauszieht, so fallen die pulverförmigen Theile, welche am Rande der Oeffnung liegen, wieder ins Röhrchen, so dass die Stelle frei wird, welche den Kork umschliesst. Es wird darauf augenblicklich wieder verkorkt und gewogen, während dem man die Verbrennungsröhre ebenfalls durch einen Kork verschlossen hält. Die Gewichtsdifferenz ergibt die Menge der ausgeschütteten, zur Verbrennung angewandten Substanz.

Man bringt alsdann aus dem Füllrohr oder Kolben eine der vorigen gleiche Menge Kupferoxyd in die Verbrennungsröhre, und spült damit zugleich die an den Wänden derselben noch haftenden Partikelchen der Substanz hinunter, so dass sich nun im hinteren Theile des Rohres eine etwa 20 Cm. lange Lage von Kupferoxyd befindet, in deren Mitte die Substanz angehäuft liegt.

Die Mischung geschieht vermittelst eines korkzieherförmig (einmal) gewundenen, vorn zugespitzten, blanken Messing- oder Eisendrahts, Fig 32, durch rasche, theils drehende, theils auf- und abwärts gehende Bewegung. Sie ist in wenigen Minuten beendet, und bei pulverförmigen Körpern, welche nicht zusammenbacken, so vollständig, dass die kleinsten Theilchen mit dem Auge nicht mehr unterschieden werden können. — Die Verbrennung geschieht alsdann wie in §. 174.

Fig. 32.



Feste Körper.

β. Schwerer verbrennliche, nichtflüchtige, z. B. harzartige und extractive Substanzen, Steinkohle etc.

Wenn man dieselben nach den in §. 174 und 175 angegebenen Methoden behandelt, so bleiben leicht kleine Theile abgeschiedenen Kohlenstoffs unverbrannt. Um dies zu verhüten, wendet man eine der folgenden Methoden an, welche natürlich sämmtlich auch bei leicht verbrennlichen Körpern angewandt werden können.

1. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd, beziehungsweise mit chromsaurem Bleioxyd und saurem chromsaurem Kali oder mit chromsaurem Kali und Kupferoxyd.

§. 176.

Von den §. 174 genannten Gegenständen braucht man alle bei blosser Verwendung von chromsaurem Bleioxyd mit Ausnahme des Kupferoxydes; dagegen hat man chromsaures Bleioxyd (§. 66. 2.) nöthig. Man erhitzt eine zur Füllung der Röhre, welche man (da das chromsaure Bleioxyd bei gleichem Volumen eine viel grössere Menge verwendbaren Sauerstoff enthält als das Kupferoxyd) ziemlich eng wählen kann, mehr als hinreichende Menge in einer Platin- oder Porzellanschale über der Gas- oder Berzelius'schen Lampe bis zum Braunwerden und sorgt, dass das chromsaure Bleioxyd bis zum Gebrauch auf etwa 100° C. oder auch noch weiter abgekühlt ist.

Das Verfahren ist dem in §. 174 beschriebenen vollkommen gleich. Früher glaubte man bei Anwendung des chromsauren Bleioxyds das Auspumpen der erwärmten Röhre unterlassen zu können, weil man das chromsaure Bleioxyd für nicht oder doch für viel weniger hygroskopisch hielt als das Kupferoxyd. Seit aber Erdmann*) nachgewiesen hat, dass diese Ansicht eine unbegründete ist, und dass chromsaures Bleioxyd eben so rasch Feuchtigkeit anzieht als Kupferoxyd, liegt zu der Unterlassung des Auspumpens kein Grund mehr vor.

Da das chromsaure Bleioxyd hauptsächlich dadurch vollständiger oxydirend wirkt als das Kupferoxyd, dass es bei gehöriger Hitze schmilzt, so hat man zuletzt die Temperatur durch Anfachen der Kohlen etc. so zu steigern, dass der ganze Inhalt der Röhre — soweit die Substanz gelegen hat — zum völligen Schmelzen kommt. Den vorderen Theil der

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 180.

Röhre so stark zu erhitzen, ist unzweckmässig, da hierdurch das chromsaure Bleioxyd alle Porosität verliert und etwa entwichene noch unverbrannte Zersetzungsproducte nicht mehr gehörig zu verbrennen vermag.

Weil auch das nicht geschmolzene chromsaure Bleioxyd in letzterer Beziehung vermöge seiner schweren Beschaffenheit Manches zu wünschen übrig lässt, so füllt man den vorderen Theil der Röhre statt mit solchem zweckmässiger mit grob gepulvertem stark geglühtem Kupferoxyd, oder auch mit Kupferdrehspänen, welche man durch Glühen in der Muffel, auch wohl in einem Tiegel bei Luftzutritt, oberflächlich oxydirt hat.

Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. Graphit, ist es wünschenswerth, dass das Verbrennungsmittel nicht allein leicht zusammenbacke, sondern auch zuletzt etwas mehr Sauerstoff ausgebe, als dies bei dem chromsauren Bleioxyd der Fall ist. Man setzt daher in solchen Fällen dem chromsauren Bleioxyd zweckmässig $^1/_{10}$ seines Gewichtes nach dem Schmelzen gepulvertes saures chromsaures Kali zu. Mit Hülfe dieses Zusatzes gelingt es, auch ganz schwierig verbrennende Körper vollständig zu oxydiren (Liebig*).

Auch mit Kupferoxyd und saurem chromsaurem Kali lassen sich gute Resultate erzielen. Gintl**) empfiehlt folgende der Bunsen'schen Methode sehr nahe stehende Operationsweise. In das Verbrennungsrohr bringt man zuerst eine 6 Cm. lange Schicht groben Kupferoxydes, dann 3 Cm. geschmolzenes, wieder gepulvertes und bei Luftabschluss aufbewahrtes saures chromsaures Kali, dann die zu verbrennende Substanz und nun wieder 3 Cm. Kupferoxyd. Man mischt mittelst des Mischdrahtes mit der Vorsicht, dass am Ende des Rohres eine 3 Cm. lange Schicht Kupferoxyd frei von chromsaurem Kali bleibt. Endlich wird das Rohr mit Kupferoxyd auf gewöhnliche Weise völlig beschickt und die Verbrennung ausgeführt. Da die Kalilauge gegen Ende Sauerstoff aufnimmt, muss man schliesslich etwas mehr von Kohlensäure und Wasserdampf befreite Luft durch den Apparat streichen lassen und somit auch das Ausgangsende des Kaliapparates mit einem zu $^2/_3$ mit Natronkalk, zu $^1/_3$ mit Chlorcalcium gefüllten mitgewogenen Röhrchen verbinden.

2. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali.

§. 177.

Man bedarf hierzu aller der in §. 174, beziehungsweise §. 175 genannten Gegenstände und ausserdem einer kleinen Menge chlorsauren Kalis. Um es von Wasser zu befreien, erhitzt man dasselbe, bis es eben

*) Belege zu dieser sehr empfehlenswerthen Methode lieferte Mayer (Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 204). **) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 302.

schmilzt, zerstösst es nach dem Erkalten zu grobem Pulver und bewahrt es an einem warmen Ort bis zum Gebrauche auf. —

Das Verfahren ist dasselbe wie in §. 174 oder 175, mit dem Unterschiede, dass man die Schicht Kupferoxyd im hintersten Theil der Röhre etwas gross (5 Cm. lang) macht und durch Umschütteln mit etwa $^1/_8$ (3 bis 4 Grm.) chlorsauren Kalis mischt. Man füllt dann 2 Cm. reines Kupferoxyd und sodann die Mischung ein. — Wenn man beim Erhitzen sich der Stelle nähert, an der das chlorsaure Kali liegt, so muss man beim Auflegen der Kohlen oder beim Oeffnen der Gashahnen ausserordentlich vorsichtig sein, so dass sich das chlorsaure Kali nur ganz allmählich zersetzt; im anderen Falle wird durch den zu heftigen Gasstrom ein Theilchen der Kalilauge herausgeworfen und die Analyse ist verloren.

Das aus dem chlorsauren Kali entwickelte Sauerstoffgas treibt die die Röhre erfüllende Kohlensäure vor sich her, verbrennt alle unverbrannten Kohlentheilchen und oxydirt das reducirte Kupfer. Es kann daher erst dann Sauerstoffgas durch den Kaliapparat austreten, wenn alles Oxydirbare oxydirt worden ist.

Ist in dieser Weise zuletzt viel Gas unabsorbirt durch den Kaliapparat hindurchgegangen, so ist es unnöthig, die Spitze der Röhre abzukneipen und Luft durch dieselbe zu saugen, da in der Röhre nur Sauerstoff, aber keine Kohlensäure und kein Wasserdampf mehr enthalten ist. Durch das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat muss aber jedenfalls getrocknete und von Kohlensäure befreite Luft gesogen werden, da ja sonst diese Apparate mit Sauerstoffgas erfüllt gewogen werden würden.

Das chlorsaure Kali zersetzt sich, wie bekannt, etwas stürmisch. Man kann daher statt desselben auch das ruhigerer Zersetzung unterliegende, durch Erhitzen des chlorsauren Kalis dargestellte, überchlorsaure Kali anwenden, wie dies Bunsen zuerst vorgeschlagen hat. Man bringt es im geschmolzenen Zustande und noch heiss in den hintersten Theil der Röhre, setzt einen lockeren Pfropf frisch ausgeglühten Asbestes darauf und füllt dann wie gewöhnlich. Befolgt man die in §. 175 angegebene Bunsen'sche Mischungsmethode, so muss stets (auch bei Anwendung von chlorsaurem Kali) ein Asbestpfropfen angewandt werden, damit nicht beim Mischen die Substanz mit dem Sauerstoff liefernden Salze in unmittelbare Berührung kommen kann.

Da das den Kaliapparat durchstreichende trockene Sauerstoffgas etwas Wasserdampf aus der Kalilauge wegführt, so verbindet man die Ausgangsröhre des Kaliapparates mit einer kleinen, mitzuwägenden, zu $^2/_3$ mit Natronkalk, zu $^1/_3$ mit Chlorcalcium gefüllten Röhre und zwar entweder mittelst eines Korkes oder durch ein kleines Röhrchen von vulcanisirtem Kautschuk. Die Gewichtszunahme des Kaliapparates sammt der dieses Röhrchens ist gleich der aufgenommenen Kohlensäure.

3. Verbrennung mit Kupferoxyd und gasförmigem Sauerstoff.

§. 178.

Viele Chemiker sind gegenwärtig bei der Analyse organischer Körper von den im Vorhergehenden beschriebenen Verfahrungsweisen abgewichen und verbrennen mit Kupferoxyd und Sauerstoffgas, welches aus einem Gasometer zugeleitet wird. Hess, Dumas und Stas, Erdmann und Marchand, Piria, Strecker, Wöhler, Löwe, Glaser und Andere haben Verfahrungsweisen beschrieben, welche sich auf dieses Princip gründen. Sie wenden dieselben nicht nur zur Verbrennung schwer verbrennlicher Substanzen, sondern ganz allgemein zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in organischen Substanzen an; auch in meinem Laboratorium sind diese Verfahrungsweisen schon seit Jahren neben den übrigen in Gebrauch.

Da diese Methoden ausser dem mit Sauerstoff gefüllten Gasometer Vorrichtungen erfordern, um das Sauerstoffgas vollkommen zu trocknen und von Kohlensäure zu befreien, so ersieht man leicht, dass ihr Apparat complicirter ist als der so einfache Liebig'sche oder Bunsen'sche. Sie empfehlen sich daher hauptsächlich dann, wenn grössere Reihen organischer Elementaranalysen nach einander ausgeführt werden sollen, sowie inbesondere bei der Analyse von Substanzen, die, weil sie nicht pulverisirbar sind, mit dem Kupferoxyd nicht innig gemischt werden können.

Zur Erhitzung des Verbrennungsrohres bedienten sich Hess, wie Erdmann und Marchand des Weingeistes. Seitdem die Verwendung des Gases zur Erhitzung in den Laboratorien eine ganz allgemeine geworden, sind die Weingeistöfen fast überall durch Gasöfen ersetzt worden. Sehr gut lässt sich übrigens die Erhitzung auch in dem Fig. 17 Seite 15 abgebildeten Verbrennungsofen mit Holzkohlen ausführen, nur muss derselbe dann 70 bis 80 Cm. lang sein. Auf die Operation selbst ist die Art der Heizung ohne Einfluss und auch die Genauigkeit der Resultate bleibt sich bei verschiedenen Methoden der Heizung gleich, vorausgesetzt, dass die Erhitzung nach Belieben regulirt und hinlänglich stark gesteigert werden kann.

Die Verbrennung unter Mithülfe zugeleiteten Sauerstoffgases kann nun in zweierlei Art ausgeführt werden, je nachdem die Substanz mit Kupferoxyd gemischt wird oder nicht. Die letztere Art der Ausführung, wobei die Substanz in einem Schiffchen in die Verbrennungsröhre kommt, ist von allen Methoden die bequemste, weil hierbei die Verbrennungsröhre nach Beendigung der ersten Analyse für die zweite vollkommen vorbereitet ist. Ich beschreibe dieselbe unter a. Unter b. soll alsdann die andere Methode beschrieben werden, bei welcher die Substanz mit Kupferoxyd gemischt wird.



Fig. 33.

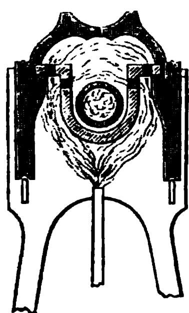
a. Verbrennung im Schiffchen.

Da es bei dieser Methode von ganz besonderem Werthe ist, eine Anzahl von Verbrennungen in einer und derselben Röhre vorzunehmen, so empfiehlt sich für ihre Ausführung einer der Gasöfen, bei deren Gebrauch die Röhre besonders geschont wird, also namentlich der von Glaser verbesserte Donny'sche Ofen oder der Hofmann'sche Ofen.

In der Fig. 33 ist der ganze zur Analyse erforderliche Apparat sammt Ofen dargestellt, wie ihn Glaser*) beschrieben hat.

An dem Ofen bemerkt man zunächst an den Enden zwei eiserne Träger, die auf einer eisernen Platte aufgeschraubt sind. Sie tragen zwei parallel laufende, unter sich verbundene Eisenschienen; senkrecht über diesen sind zwei Eisendrähte in die Träger eingezogen. Die oben und unten mit Rinnen versehenen Thonplatten können leicht zwischen Schiene und Draht eingezogen werden und dienen, wie Fig 34 zeigt, als Träger für die Eisenstücke, welche zusammengeschoben die Rinne zur Aufnahme für das Verbrennungsrohr bilden. Ein solches Eisenstück ist in Fig. 33 unten rechts dargestellt.

Fig. 34.



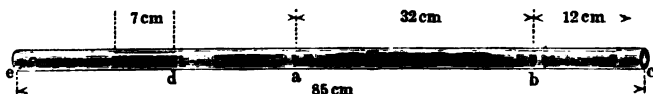
Die Flammen der unter den Eisenstücken befindlichen Gasbrenner heizen diese zunächst von unten; ein Theil der glühenden Verbrennungsgase dringt durch die Löcher des Eisencanals, kreuzt sich über der zu erhitzenden Glasröhre und dringt alsdann durch die Oeffnungen der Thondeckel (Fig. 34). Die Form dieser Deckel concentrirt die Hitze auf das Glasrohr. Durch diese Einrichtung wird das wichtige Resultat erreicht, dass die Erhitzung der Röhre namentlich von oben und von den Seiten bewirkt wird in ähnlicher Art wie bei dem Liebig'schen Kohlenofen. (Bei gewöhnlichen Verbrennungen schiebt man die Eisenkerne nicht dicht aneinander, sondern man isolirt an der Stelle, an welcher sich die Mischung mit der Substanz befindet, zwei oder drei dieser Canalstückchen von den übrigen. In dem Maasse, als die Verbrennung fortschreitet, kann man mittelst einer Zange diese isolirten Eisenstücke leicht an die anderen anschieben, wenn man mit einer Hand die in einer Rinne von Drahtnetz befindliche Verbrennungsröhre festhält.)

Die Verbrennungsröhre (Fig. 35, a.f.S.) ist an beiden Enden offen. Sie enthält von *a* bis *b* oxydirte Kupferspäne und gekörntes Kupferoxyd, zusammengehalten durch bei *a* und *b* eingeschobene Stopfen von Kupfer-

*) Annal. der Chem. u. Pharm. Supplementband 7. 213, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 392. Den Verbrennungsapparat mit allen dazu gehörigen Requisiten liefert die Handlung chem. Apparate von Marquart (Inhaber G. Gerhardt) in Bonn.

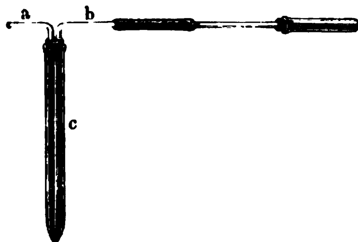
drahtnetz *). *bc* enthält eine oxydirte Kupferspirale, hergestellt aus zusammengerolltem Kupferdrahtnetz. (Bei Analyse von Substanzen, welche

Fig. 35.



Chlor, Brom oder Stickstoff enthalten, wird dieselbe durch eine metallische Kupferspirale ersetzt, siehe unten.) Der Theil *ad* enthält die Substanz im Platinschiffchen; in *de* wird endlich eine an einem Draht befestigte metallische Kupferspirale eingeführt. Die Röhre wird in einer Rinne von Drahtnetz in den Canal des Ofens eingelegt, nachdem man an der Stelle, an welche das Platinschiffchen mit der Substanz kommen soll, drei der Eisenstücke herausgenommen hat. Man verbindet nun durch Kautschukstopfen den vorderen Theil des Rohres mit einem nicht gewogenen Chlorcalciumrohr, den hinteren Theil mit den Reinigungs- und Trockenapparaten und den Gasometern. Von den Reinigungs- und Trockenapparaten enthält *a*, welches durch *d* mit dem Sauerstoffgasometer, und *a'*, welches durch *l* mit dem Luftgasometer in Verbindung steht, Kalilauge, *b* und *b'* ist in den unteren zwei Dritteln mit Natronkalk, im oberen Drittel mit Chlorcalcium gefüllt, die U förmige Röhre *cc*, durch welche Sauerstoff wie Luft in die Verbrennungsröhre gelangen, enthält Chlorcalcium. Sie steht durch die mit Glashahn versehene Glasröhre *g* und den Schlauch *f* mit der Verbrennungsröhre in Verbindung.

Fig. 36.



Um jeder Möglichkeit einer Diffusion der beim Verbrennen der Substanz entstehenden Gase in die Trockenröhren vorzubeugen, schaltet Löwe **) zwischen die Chlorcalciumröhre des Trockenapparates und die Verbrennungsröhre einen Quecksilberverschluss ein, wie ihn Fig. 36 darstellt. Bei *a* tritt Luft oder Sauerstoff ein, bei *b* aus. In der Spitze des Röhrchens *c* befinden sich einige Tropfen Quecksilber, in welches die zu einer dünnen Spitze ausgezogene Röhre *a* mündet. Der *c* schliessende Kautschukstopfen wird, um luftdichten Verschluss zu sichern, mit Gelatinelösung überzogen.

---

*) Löwe (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 218) bedient sich statt derselben halbkugelförmiger, nicht zu engmaschiger Platindrahtnetze, welche ihre convexen Flächen den Absorptionsapparaten zukehren. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 407.

Vor Ausführung einer Analyse heizt man die Röhre im Verbrennungsofen in ihrer ganzen Länge an, leitet während der Zeit einen langsamen Strom trockner Luft hindurch und lässt auch in diesem erkalten. Man führt alsdann nach dem Herausnehmen der hinteren Kupferspirale das die Substanz enthaltende Platinschiffchen ein, schiebt die Kupferspirale wieder an ihren Platz und verbindet den vorderen Theil der Röhre nach Einschaltung der aus Fig. 33 zu ersehenden Schutzscheibe von Eisenblech, oder auch von Thon (Löwe), mit den Absorptionsapparaten. Das nicht gewogene obere, in der Kugel und der daran stossenden Hälfte mit Chlorcalcium, im anderen Theile mit Natronkalk gefüllte Schutzrohr steht durch eine mit Hahn versehene Glasröhre mit dem Aspirator *B* in Verbindung. Derselbe besteht aus einer tubulirten Glasglocke, welche in einer mit Wasser gefüllten Schale steht. Bei geöffnetem Hahne saugt man das Wasser so hoch in die Glocke herauf, dass die Niveaudifferenz 12 bis 15 Cm. beträgt. Dieser Aspirator, welchen Piria*) zuerst beschrieb, dient dazu, den Druck aufzuheben, welcher im Verbrennungsrohr durch den vorgelegten Kaliapparat verursacht wird, und liefert zunächst ein bequemes Mittel, den ganzen Apparat auf luftdichten Schluss zu prüfen.

Nachdem auf diese Weise Alles vorbereitet ist, schliesst man den Glashahn des Trockenapparates, öffnet den des Aspirators und erhitzt den vorderen Theil des Verbrennungsrohres sowie die Kupferspirale am hinteren Ende zum schwachen Rothglühen; hierauf öffnet man den Hahn des Trockenapparates und lässt einen sehr langsamen Sauerstoffstrom eintreten, der indess vollkommen von der Kupferspirale in *de* aufgenommen wird und bloss verhindern soll, dass Verbrennungsproducte in den hinteren Theil der Röhre gelangen.

Die Erhitzung der Substanz geschieht nun je nach dem Grade der Flüchtigkeit entweder direct, oder durch strahlende Wärme, wobei die Temperatur durch Auflegen oder Abnehmen der Deckel leicht regulirt werden kann. Wenn sich zuletzt bloss noch Kohle im Platinschiffchen befindet, lässt man die Kupferspirale in *ed* erkalten und einen stärkeren Sauerstoffstrom eintreten, der die Verbrennung zu Ende bringt und das reducirte Kupfer wieder in Oxyd verwandelt. Diese Oxydation wird vollendet im Luftstrome, durch welchen auch der Sauerstoff aus dem ganzen Apparate verdrängt wird. Man dreht jetzt die Gashähne aus, schliesst den Hahn des Aspirators, unterbricht die Communication desselben mit den Absorptionsapparaten, lässt diese völlig erkalten und wägt sie.

Die Methode von Cloëz werde ich, um sie im Zusammenhang geben zu können, in einem besonderen Abschnitte (§. 192) beschreiben.

---

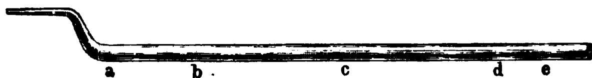
*) Cimento V. 321. — Jahresber. v. Kopp u. Will 1857. 573.

b. **Verbrennung der mit Kupferoxyd gemischten Substanz.**

Diese Methode erfordert eine hinten geschlossene Röhre, welche so ausgezogen ist, wie es Fig. 37 darstellt.

Die Operationen sind anfangs fast genau dieselben wie bei dem Bunsen'schen Verfahren (§. 175). Man füllt zuerst den hinteren Theil

Fig. 37.



der etwa 50 Cm. langen Röhre von *a* bis *b* mit ausgeglühtem körnigem Kupferoxyd, bringt an die Stelle *bc* die mittelst eines Drahtes zu bewirkende Mischung der Substanz mit ausgeglühtem pulverigem Kupferoxyd, füllt *cd* mit ausgeglühtem körnigem Kupferoxyd und fügt bei *de* zum Schlusse des Ganzen eine ausgeglühte Spirale von Kupferdrahtnetz ein. Nachdem man nunmehr die gewogenen Absorptionsapparate vorgelegt hat, bewirkt man die Verbrennung nach gewöhnlicher Art von vorn nach hinten fortschreitend, doch erhitzt man auch, noch ehe man die Mischung des Kupferoxydes mit der Substanz erreicht hat, die Stelle *ab* zum gelinden Glühen, um etwa nach hinten ziehende Destillationsproducte zu verbrennen. Wenn die ganze Röhre gelinde glüht und die Gasentwickelung aufgehört hat, lässt man das hintere Ende der Röhre etwas erkalten, so dass man die Spitze anfühlen kann, ohne sich irgendwie zu verbrennen, und schiebt das eine Ende eines dünnen Kautschukschlauches darüber, dessen anderes Ende mit dem Chlorcalciumrohr *cc* des Reinigungs- und Trockenapparates der Fig. 33 und somit je nach Belieben mit dem Sauerstoffgasometer oder dem Luftgasometer in Verbindung steht. Man bricht nunmehr in dem Schlauche die Spitze der Verbrennungsröhre ab und vollendet die Verbrennung im langsamen Sauerstoffstrom, verdrängt später den Sauerstoff durch einen langsamen Luftstrom, lässt erkalten und wägt die Absorptionsapparate.

Feste Körper.

γ. **Hygroskopische Substanzen, flüchtige Körper, oder solche, welche bei 100° C. eine Veränderung erleiden, z. B. Wasser verlieren.**

§. 179.

aa. **Hygroskopische Substanzen** liefern, auf eine der angegebenen Weisen verbrannt, leicht einen zu hohen Gehalt an Wasserstoff. —

Stein*) empfiehlt daher zu ihrer Analyse folgendes Verfahren. Die Methode ist die in §. 178 a. beschriebene. Der Theil der Röhre, an welchen das die Substanz enthaltende Platinschiffchen zu stehen kommt, wird — um Wärmezuleitung zu verhindern — nicht von einer Rinne von Blech oder Drahtnetz unterstützt. — Die nur an der Luft oder im Exsiccator getrocknete Substanz wird im Schiffchen abgewogen. Nachdem dasselbe in die zuvor ausgeglühte und wieder erkaltete Röhre gebracht und der Schluss des Apparates constatirt ist, steckt man in einem Abstande von 9 bis 12 Cm. hinter dem Schiffchen einen oder zwei Brenner an und leitet einen auf diese Weise erhitzten Strom trockner Luft langsam über die Substanz. Gewöhnlich erscheint sehr bald Wasser in der Chlorcalciumröhre und verschwindet nach einiger Zeit wieder, ohne auch bei etwas stärkerer Erhitzung des Luftstromes und Abkühlung der Kugel der Chlorcalciumröhre durch Aether wieder zum Vorschein zu kommen. Man nimmt jetzt die Absorptionsapparate ab und lässt, während man sie wägt, einen langsamen Strom nicht erhitzter trockner Luft durch den Apparat streichen. Die Wägung des Kaliapparates mit dazugehöriger Kali- oder Natronkalkröhre lässt erkennen, ob eine Zersetzung der Substanz stattgefunden hat, die Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ergibt den Wassergehalt. Durch Wiederholung des Austrocknens im warmen Luftstrom und abermaliges Wägen der Chlorcalciumröhre gewinnt man die Gewissheit, dass das Austrocknen der Substanz beendigt ist. Sobald dieser Punkt erreicht, beginnt man die Verbrennung der nun vollkommen trocknen Substanz.

In Fällen, in denen eine höhere Temperatur nöthig ist, um das chemisch gebundene Wasser auszutreiben, hängt Stein an vier dünnen Drähten ein Kupferblech zwischen Brenner und Röhre an der Stelle, wo das Schiffchen steht, auf, schiebt ein Thermometer dazwischen und steckt einen Brenner unter dem Bleche an. Die Temperatur in der Röhre ist selbstverständlich etwas niedriger als die Angabe des Thermometers. Durch Lösen der Drähte lässt sich nach beendigter Austrocknung das Blech leicht entfernen.

bb. Flüchtige Substanzen, oder solche, welche bei 100° C. eine Veränderung erleiden, z. B. Wasser verlieren. Würde man mit denselben so verfahren, wie §. 174 angegeben, so entwiche bei dem Mischen mit warmem Kupferoxyd und beim Auspumpen der mit heissem Sand umgebenen Röhre ein Theil der Substanz oder des Wassers, und die Resultate könnten somit

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 33.

unmöglich genau werden. Würde man hingegen auf dieselbe Art kalt mischen, so zöge die Mischung Wasser an.

Man verfährt daher entweder nach §. 175 oder nach §. 178. — Auch mit chromsaurem Bleioxyd lassen sich solche Substanzen recht gut verbrennen; doch hat man die Vorsicht zu gebrauchen, dasselbe in einem verschlossenen Rohre erkalten zu lassen und die Mischung in der Verbrennungsröhre mittelst des Mischdrahtes zu bewirken.

b. Flüssige Körper.

α. Flüchtige (z. B. ätherische Oele, Alkohol etc.).

§. 180.

1. Zur Analyse flüchtiger Körper bedarf man der sämmtlichen in §. 174 angeführten Gegenstände mit Ausnahme der zum Abwägen, Mischen und Auspumpen dienenden. Das Verbrennungsrohr wähle man länger, es mag bei minder flüchtigen Substanzen 50, bei flüchtigeren 60 bis 85 Cm. lang sein. Weiter hat man, wenn man nicht im Sauerstoffstrom, nach der Methode §. 178 a., verbrennen will, ein Rohr oder einen Kolben zur Aufnahme des Kupferoxyds nöthig, wie in §. 175. Zur Aufnahme der zu verbrennenden Flüssigkeit dienen kleine Glaskugeln, welche man in folgender Art verfertigt:

Man zieht eine etwa 30 Cm. lange, etwa 8 Mm. weite Glasröhre so aus, wie es Fig. 38 zeigt, schmelzt bei *d* ab und bläst *A* so auf, wie es Fig. 39 zeigt. Man schneidet alsdann bei *β* durch und hat jetzt eine Kugel fertig. In gleicher Weise stellt man sich weitere dar. Man hat dabei zu beachten, dass das Rohr nicht zu kurz werden darf, damit die Feuchtigkeit des Mundes nicht bis in die Kugeln gelangen kann. Man wägt von diesen Kugeln zwei zuerst leer, füllt sie alsdann mit Flüssigkeit, schmelzt sie zu und wägt wieder. Das Füllen vollbringt man, indem man das Kügelchen über der Lampe ein wenig erwärmt und alsdann seine Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht. Beim Erkalten tritt ein Theil derselben hinein. Ist nun die Flüssigkeit sehr flüchtiger Natur, so verwandelt sich die in das noch warme Kügelchen dringende Portion in Dampf, welcher die Flüssigkeit wieder hinaustreibt; sobald sich aber der Dampf verdichtet, füllt sich die Kugel jetzt um so vollständiger an. — Ist die Flüssigkeit minder flüchtig, so dringt zuerst nur ein wenig ein. Man erhitzt die Kugel neuerdings, so dass der eingedrungene Tropfen in Dampf verwandelt wird, und steckt jetzt die Spitze wiederum in die Flüssigkeit. Bei dem Abkühlen füllt sich alsdann die Kugel völlig an. Man bewirkt jetzt durch eine schnellende Bewegung, dass die in dem Halse des Kugelröhrchens etwa befindliche Flüssigkeit vollständig herausgeworfen wird, und schmelzt alsdann die Spitze zu. — Die Be-

schickung der Röhre geschieht in der Weise, dass man aus dem Rohre oder Kolben, in welchem das Kupferoxyd erkaltete, zuerst eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr bringt. Alsdann versieht man eines der gefüllten Kügelchen in der Mitte des Halses mit einem feinen Feilstriche, bricht die Spitze rasch ab und lässt die Kugel und Spitze in die Röhre fallen (Fig. 40). Man bringt nun eine 6 bis 9 Cm. hohe Schicht Kupferoxyd, alsdann in gleicher Art die zweite Kugel hinein, füllt endlich das Rohr mit Kupferoxyd fast voll, klopft auf und schreitet zur Verbrennung. (Es ist zweckmässig, in die vordere Hälfte des Rohres etwas gröberes, aus kleinen Stückchen bestehendes Kupferoxyd [vergl. §. 66. 1.] oder auch aussen oxydirte Kupferdrehspäne oder ein Gemenge von solchen Kupferdrehspänen und körnigem Kupferoxyd zu bringen, so dass die Gase ungehindert passiren können, auch wenn kein oder nur ein enger Canal vorhanden; denn ist derselbe weit, so streicht etwas Dampf unverbrannt durch die Röhre.)

Fig. 38.



Fig. 39.



Fig. 40.



Die Ausführung der Verbrennung erfordert bei sehr flüchtigen Körpern viele Aufmerksamkeit und macht einige Modificationen nöthig. Zuerst erhitzt man die durch einen Schirm geschiedene vordere Hälfte der Röhre zum Glühen (bei sehr flüchtigen Substanzen bringt man statt eines Schirmes zwei an), legt dann eine glühende Kohle hinter die Röhre oder steckt daselbst einen Gasbrenner an, damit der Schnabel heiss werde und sich kein Dampf darin verdichten kann, und nähert alsdann der ersten Kugel eine glühende Kohle oder ein heisses Thonstück. Man bewirkt dadurch ein Ausfliessen und Verdampfen des Inhalts. Der Dampf streicht über das Kupferoxyd, verbrennt, und somit beginnt die Gasentwickelung. Durch sehr allmähliches Erwärmen der ersten, dann der zweiten Kugel erhält man sie im Gange und zwar zweckmässiger in etwas zu langsamem, als zu schnellem. — Erhitzt man nicht allmählich, sondern plötzlich, so wird die Kalilauge ohne Weiteres aus dem

Apparate geschleudert. — Zuletzt erhitzt man die ganze Röhre und verfährt wie gewöhnlich. — Riecht oder schmeckt die durchgesaugte Luft nach dem verbrannten Körper, so war die Verbrennung unvollständig.

2. Da sich bei Flüssigkeiten von hohem Siedepunkte und grossem Kohlenstoffgehalt, z. B. bei ätherischen Oelen, auf das in der Umgebung derselben vollständig reducirte Kupfer leicht etwas Kohlenstoff absetzt, so vertheilt man die zur Analyse erforderliche Quantität, welche etwa 0,4 Grm. beträgt, besser in drei Kügelchen, die durch Kupferoxydschichten zu trennen sind.

3. Hat man mit weniger flüchtigen Flüssigkeiten zu thun, so entleert man die Kügelchen zweckmässig vor der Verbrennung. Man verbindet die gefüllte Röhre zu dem Ende mit der Luftpumpe und verdünnt die Luft im Rohre durch einen einfachen Zug. Hierdurch dehnt sich die in jedem Kügelchen enthaltene Luftblase aus und treibt die Flüssigkeit heraus, welche von dem Kupferoxyde eingesaugt wird.

4. Fürchtet man, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs durch das Kupferoxyd nicht vollständig geschehen möchte, und diese Befürchtung ist sehr oft gerechtfertigt, so beendet man das Verbrennen im Sauerstoffstrome, den man wie in §. 178 b. zuletzt durch die glühende, wie Fig. 37 (auf S. 36) gestaltete Röhre leitet, oder den man aus im hinteren Theile der Röhre liegendem chlorsaurem oder überchlorsaurem Kali entwickelt (vergl. §. 177).

5. Soll die Verbrennung in dem in §. 178 a. beschriebenen Apparate (im Sauerstoffstrome unter Anwendung eines Schiffchens) ausgeführt werden, so bringt man das die Flüssigkeit enthaltende Kügelchen oder die beiden Kügelchen, nach Abbrechung ihrer Spitzen, im Schiffchen in die ganz vorbereitete Röhre, erhitzt den vorderen Theil derselben, dann auch den hinteren und lässt die Substanz so oder unter geeignetem Erwärmen im langsamen, warmen Luftstrome verdampfen und verbrennen, dann lässt man Sauerstoff und zuletzt wieder Luft den Apparat passiren. — Diese Methode für ganz flüchtige Flüssigkeiten, wie z. B. Aether, anzuwenden, erfordert grosse Vorsicht, da bei solchen Explosionen eintreten können.

β. Nichtflüchtige flüssige Substanzen (z. B. fette Oele).

§. 181.

Zu ihrer Verbrennung wendet man stets entweder 1. chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd mit chlorsaurem, beziehungsweise überchlorsaurem Kali oder unter schliesslichem Ueberleiten von Sauerstoff nach §. 178 b. an, oder man vollführt sie 2. in dem in §. 178 a. beschriebenen Apparate.

1. Im Falle 1. verfährt man im Allgemeinen nach §. 176, §. 177 oder §. 178 b. Die Substanzen wägt man in einem kleinen, beim Wägen in einen Blechfuss (Fig. 41) zu stellenden Röhrchen ab und verfährt beim Mischen also: Zuerst bringt man in die Röhre eine 6 Cm. lange Lage Kupferoxyd — je nach Umständen ohne oder mit Zusatz von chlorsaurem Kali — oder aber chromsaures Bleioxyd, alsdann wirft man das Röhrchen mit der Substanz hinein und lässt das Oel in die Röhre vollständig ausfliessen. Durch geeignetes Neigen bewirkt man, dass es in der Röhre herumfliesst, und zwar in der Art, dass das erste $^1/_4$ bis $^1/_3$ der Röhre rein bleibt und ebenso die obere für den Canal bestimmte Seite derselben. Man füllt sie alsdann mit — in einer Röhre oder einem Kolben erkaltetem — Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd fast voll, trägt Sorge, dass das Röhrchen mit diesen Verbrennungsmitteln völlig angefüllt wird, legt zwischen heissen Sand, damit das hierdurch dünnflüssig werdende Oel vollständig von dem Verbrennungsmittel aufgesaugt werde, pumpt, wenn nöthig, aus und schreitet zur Verbrennung. Es ist zweckmässig, eine ziemlich lange Röhre zu nehmen. Chromsaures Bleioxyd ist in der Regel vorzuziehen. Bei seiner Anwendung gibt man zuletzt vorsichtig ganz starke Hitze, so dass der Inhalt der Röhre schmilzt. Hat man feste Fette, oder wachsartige Körper, die sich nicht pulvern und demzufolge nicht auf die gewöhnliche Art mischen lassen, so verfährt man in ähnlicher Weise, wie bei fetten Oelen. Zum Abwägen bringt man dieselben in einen kleinen gewogenen Glasnachen, welchen man aus einer der Länge nach gespaltenen Röhre darstellt, Fig. 42, schmelzt sie darin, wägt wieder und lässt diesen dann in die 6 Cm. weit mit chromsaurem Bleioxyd oder (nach Umständen mit chlorsaurem Kali gemischtem) Kupferoxyd gefüllte Röhre gleiten. Man bringt alsdann die Substanz zum Schmelzen, verbreitet sie ebenso wie die Oele in der Röhre und verfährt im Uebrigen überhaupt, wie bei diesen angegeben. — Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd ist Zusatz von saurem chromsaurem Kali zu empfehlen (§. 176).

Fig. 41.

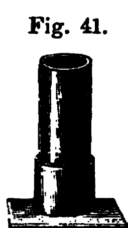


Fig. 42.



2. Sollen Fette oder ähnliche Körper im Sauerstoffstrom in dem in §. 178 a. beschriebenen Apparate verbrannt werden, so wägt man sie in einem Porzellan-, Kupfer- oder Platinschiffchen und schiebt sie darin in die wie üblich vorbereitete und beschickte Röhre ein. Die Verbrennung muss sehr sorgfältig geleïtet werden. Sobald das Kupferoxyd im vorderen und die Kupferspirale im hinteren Theile des Rohres glüht, etablirt man einen langsamen Sauerstoffstrom und nähert der Substanz eine glühende Kohle oder ein heisses Thonstück. Die bei der trocknen Destillation entstehenden flüchtigen Producte verbrennen auf Kosten des Kupferoxyds. Wenn man merkt, dass dieses an der Oberfläche reducirt ist, lässt man

mit dem Erhitzen der Substanz nach und fährt erst dann wieder fort, wenn sich das Kupfer im Sauerstoffstrome wieder oxydirt hat. Zuletzt sorgt man, dass alle im Schiffchen gebliebene Kohle im Sauerstoffgase verbrenne.

Anhang zu A., zu §. 174 bis §. 181 incl.*).

§. 182.

Veränderte Apparate.

1. Abweichende Anfügung der Chlorcalciumröhre an das Verbrennungsrohr.

Bekanntlich verband schon Berzelius die Verbrennungsröhre mit der Chlorcalciumröhre nicht — wie Liebig — durch einen Stopfen, sondern er zog sie vorn in eine lange Spitze aus, welche erst in stumpfem Winkel aufwärts, dann wieder abwärts gebogen war, und liess unter Anwendung eines Kautschukverbandes die Spitze in die Kugel eines eigens geformten Chlorcalciumrohrs reichen. Diese Einrichtung war bei Vorderladungsröhren unbequem. Eine ähnliche Einrichtung empfiehlt neuerdings Löwe**) für hinten offene Röhren. Er zieht das vordere Ende derselben zu einer nicht zu dünnen und engen offenen Spitze aus, welche nahe dem Ausgang eine schwache Neigung hat und befestigt sie mittelst eines kurzen, auf sie geschobenen Kautschukstopfens in dem seitlichen Tubulus der Kugel eines U-förmigen Chlorcalciumrohres. Löwe rühmt die Dichte dieses Verschlusses, weil er bei Ausdehnung der Röhre durch Erhitzung nicht loser wird, wie der gewöhnliche Stopfenverschluss, sondern dichter.

Auch Al. Mitscherlich***) schiebt sein vorn gerade ausgezogenes Verbrennungsrohr nach Ueberstülpung eines Kautschukschlauchringes in den Wasserabsorptionsapparat (ein mit wasserfreier Phosphorsäure gefülltes Rohr).

2. Veränderte Apparate zur Absorption des Wassers.

Chlorcalcium ist bekanntlich keines von den Mitteln, welche feuchten Gasen den Wasserdampf in besonders vollständiger Weise entziehen, es wird in dieser Hinsicht nach meinen Versuchen†) von concentrirter Schwefelsäure und diese wieder, wenn auch nur in sehr geringem Maasse††), von wasserfreier Phosphorsäure übertroffen. Nicht wenige Chemiker ersetzen daher die Chlorcalciumröhre durch eine Schwefelsäureröhre. Als

*) Die Methoden, den Sauerstoff direct zu bestimmen, welche ich in der vorigen Auflage in diesem Anhange behandelte, finden sich in dieser Auflage in §. 192.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 218.

***) Elementaranal. durch Quecksilberoxyd, Berlin, bei Mittler u. Sohn. 1875.

†) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 177.

††) Vergl. auch Dibbits, das. 15. 154.

solche können kleine U-förmige Röhren dienen von der Form der Figuren 13, 14, 15 auf S. 13. Sie werden mit Stücken ausgeglühten Bimssteins oder mit Glasstückchen gefüllt, welche man mit reiner concentrirter Schwefelsäure befeuchtet. — Schrötter*) empfiehlt namentlich folgende Form (Fig. 43).

Fig. 43.



Die beiden Röhren enthalten mit Schwefelsäure befeuchtete Bimssteinstücke, in der Kugel befinden sich einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure.

Ich mache darauf aufmerksam, dass man, sofern Schwefelsäure als Absorptionsmittel des bei der Verbrennung erzeugten Wasserdampfes benutzt wird, auch zum Trocknen der in die Verbrennungsröhre eintretenden Gase — Sauerstoff und Luft — Schwefelsäure verwenden muss, denn wenn man chlorcalciumtrockne Luft einleitet und schwefelsäuretrockne ausführt oder umgekehrt, entstehen kleine Unrichtigkeiten, vergl. meine Versuche a. a. O. S. 182, sowie Dibbits a. a. O. 145.

Dass die Schwefelsäure enthaltenden Absorptionsapparate unter den bei der Elementaranalyse obwaltenden Umständen Kohlensäure zurückhalten könnten, wie dies Hlasiwetz**) aus seinen Versuchen glaubte schliessen zu müssen, ist in keiner Weise zu befürchten, vergl. meine Versuche a. a. O. S. 183.

Auch mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllte Röhren können sehr gut zur Wasserabsorption benutzt werden und wurden in neuester Zeit von Al. Mitscherlich (a. a. O.) sehr empfohlen. Er gibt den Röhren die Form der Fig. 44.

Fig. 44.



Das Rohr hat eine innere Oeffnung von 15 Mm. und eine Länge von 200 Mm. Die wasserfreie Phosphorsäure kommt zwischen Asbestpfropfen zu liegen. Sie darf keine Spur von beigemengtem Phosphor enthalten. Entsteht bei einer Analyse eine erkennbare Menge wasserhaltiger Phosphorsäure und liegt die Möglichkeit vor, dass dieselbe Chlor, Chlorwasserstoff, Kohlensäure u. s. w. aufgenommen haben könnte, so braucht man, um diese zu entfernen, die Röhre schliesslich nur so stark zu erhitzen, dass feuchtes Filtrirpapier an ihr zischt. Es wird dann nur noch das Wasser zurückgehalten.

Das Phosphorsäurerohr wird, wie oben schon erwähnt, am weiteren Ende über das ausgezogene Verbrennungsrohr geschoben.

---

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 199. **) Chem. Centralbl. 1856. 517.

3. Veränderte Apparate zur Absorption der Kohlensäure.

a. Der Liebig'sche Kaliapparat ist mannigfach modificirt worden. — Der Geissler'sche Kaliapparat (Fig. 45) steht ohne Unterstützung, bietet Sicherheit, dass das Gas die Kalilauge dreimal durchdringt, und macht ein Herausschleudern der Kalilauge fast unmöglich. Das Füllen und Entleeren des Apparates ist einfach. Zu ersterem Behufe taucht man *a* in die Kalilauge und saugt an *b*, zu letzterem kehrt man den Apparat um und bläst nöthigenfalls in *a*. — Ein Uebelstand des Geissler'schen Apparates ist der, dass die Kalilauge in den drei Kugeln nicht communicirt.

Fig. 45.

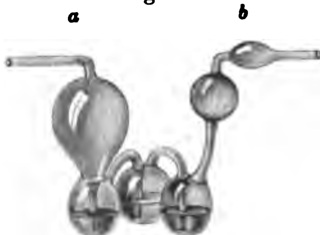
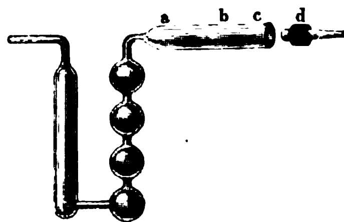


Fig. 46.



Es bildet sich daher in der ersten Kugel leicht doppelt kohlensaures Kali, welches die Röhre verstopfen kann. Aus diesem Grunde bedarf auch der Geissler'sche Apparat bei wiederholtem Gebrauch einer viel früheren Neufüllung als der Liebig'sche (J. Löwe*).

Fig. 46 stellt den E. Mitscherlich'schen Kaliapparat dar mit einer kleinen Modification von Al. Mitscherlich.

Nachdem man *a* bis *b* mit Kalistückchen und *b* bis *c* mit wasserfreier Phosphorsäure gefüllt hat, welche auf beiden Seiten durch etwas Asbest zusammengehalten wird, schiebt man in *c* ein mit einem Stückchen Kautschukschlauch *d* umkleidetes Röhrchen und füllt dann den Apparat mit Kalilauge so weit, dass die hindurchtretenden Gase bei schräger Stellung des Apparates etwas Lauge in die oberste Kugel treiben.

De Koninck**) hat den E. Mitscherlich'schen Kaliapparat in der Art modificirt, dass er die die Kugeln verbindenden Röhrchen biegt und seitlich in die Kugeln eintreten lässt.

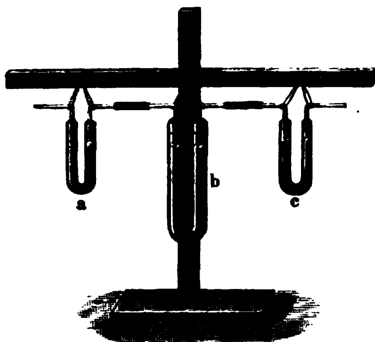
b. G. J. Mulder***) hat den Kalilauge enthaltenden Kugelapparat durch einen ganz anderen Absorptionsapparat ersetzt. Er wendet anstatt der Kalilauge Natronkalk an. Mit dem Chlorcalciumrohr wird nach seiner ursprünglichen Angabe zunächst das U-förmige Röhrchen *a*

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 224. **) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 481.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 2.

(Fig. 47) verbunden. Es enthält kleine Stückchen Glas, 6 bis 10 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und oben in den Schenkeln Asbestpfropfen.

Fig. 47.



An dieses schliesst sich das zu $^7/_8$ mit körnigem Natronkalk (etwa 20 Grm.), zu $^1/_8$ (oben im zweiten Schenkel) mit Chlorcalcium (etwa 3 Grm.) gefüllte U-Rohr *b* und an letzteres das mit Kalihydratstückchen gefüllte Röhrchen *c* an. *a* und *b* sind zusammen gewogen, *c* dient nur zum Schutz von *b* und ist nicht gewogen. — Das Schwefelsäureröhrchen dient dazu, den Gang der Gasentwickelung zu beobachten; es ist hinreichend Schwefelsäure darin, wenn der untere Theil durch dieselbe eben gesperrt ist. Bei gutem Verfahren nimmt das Gewicht des Röhrchens nicht mehr als 1 Milligramm zu, meistens ist die Zunahme unwägbar. Verschliesst man das Röhrchen nach gemachtem Gebrauche mit Kautschukkäppchen, so kann man es sehr oft gebrauchen. — Die Schwefelsäure hat anderen Flüssigkeiten gegenüber den Vortheil, dass sie anzeigt, ob die Verbrennung eine vollständige war, oder nicht; denn im ersteren Falle bleibt sie farblos, im zweiten aber färbt sie sich durch die entweichenden Kohlenwasserstoffe braun, und dann können vollkommen genaue Resultate nicht erwartet werden. — Die Gewichtszunahme des Schwefelsäureröhrchens rührt nach meinen Versuchen daher, dass die nur durch Chlorcalcium getrocknete Luft an die Schwefelsäure noch eine Spur Wasser abgibt.

Man kann das Schwefelsäureröhrchen sehr gut entbehren und erreicht namentlich dann auch alle Vortheile, welche es bietet, wenn man das in Fig. 41 (S. 41) dargestellte Schrötter'sche Schwefelsäurerohr zur Aufnahme des Wassers anwendet.

Die Absorption der Kohlensäure durch das Natronkalkrohr erfolgt eben so rasch als vollständig; selbst wenn man einen Strom von Kohlensäure hindurch leitet, zehnmal schneller, als es je bei einer Elementaranalyse geschieht, wird keine Spur Kohlensäure aus der Röhre entweichen. Die fortschreitende Absorption der Kohlensäure gibt sich durch die Erwärmung des Natronkalkes zu erkennen; das Wasser, welches vom Natronkalk verdampfen könnte, wird von dem oben im zweiten Schenkel enthaltenen Chlorcalcium zurückgehalten. Die Korke der Absorptionsröhre werden, eben so wie die der anderen, mit Lack überzogen. — Eine gefüllte Natronkalkröhre wiegt etwa 40 Grm. — Man gebraucht sie das erste Mal allein; das zweite Mal gebraucht man wieder dieselbe Röhre, legt aber aus Vorsicht eine zweite Röhre an, eingerichtet wie die erste, welche besonders gewogen wird. Selten hat dann die zweite Röhre an

Gewicht zugenommen und man kann in dem Fall die erste Röhre (in Verbindung mit der zweiten) ein drittes Mal gebrauchen. Hat dann die zweite Röhre bei der dritten Operation an Gewicht zugenommen, so legt man für die vierte Operation die erste Röhre zur Seite und gebraucht die zweite nun allein etc. — Wenn man nach der Verbrennung einen Strom Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr gehen lässt, sind zuletzt die Röhren mit Sauerstoff gefüllt. Trägt man nun Sorge, dass die zu wägenden vor dem Versuche mit Sauerstoff gefüllt werden, so kann man zuletzt das Durchleiten von Luft ersparen. — Beim Wägen verschliesst Mulder die Enden der Glasröhrchen mit aus Kautschukschlauch dargestellten Käppchen. Nach Dibbits*) ist dies jedoch nicht zu empfehlen.

Der Mulder'sche Absorptionsapparat ist ganz besonders geeignet, wenn die Kohlensäure mit einem anderen Gase gemengt ist. Er sichert vollständige Absorption, lässt kein Wasser abdunsten und bietet auch bei plötzlich eintretender zu rascher Gasentwickelung volle Sicherheit. — Will man bei Verwendung eines Schwefelsäurerohrs zur Wasserabsorption ganz principgemäss handeln, so muss man nach der Natronkalkröhre ein kleines mit dieser zu wägendes Schwefelsäureröhrchen folgen lassen, damit die durch den schwefelsäuretrocken eintretenden Gasstrom aus der nur mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllten Röhre entführte Spur Wasserdampf nicht verloren geht.

Anstatt des Natronkalks empfiehlt Kreusler**) Barythydrat, welches die Kohlensäure ebenfalls mit grosser Sicherheit absorbirt.

B. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.

Das Princip des bei solchen Verbindungen einzuschlagenden Verfahrens ist im Allgemeinen folgendes: Man bestimmt in einer Portion der Substanz den Kohlenstoff als Kohlensäure, den Wasserstoff als Wasser, — in einer zweiten den Stickstoff im gasförmigen Zustande, als Platinsalmiak, beziehungsweise daraus erhaltenes Platin, oder durch Neutralisation des aus dem Stickstoff entstandenen Ammoniaks, und findet den Sauerstoff aus dem Verlust.

Da die Gegenwart des Stickstoffs auf die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einen Einfluss ausübt, so haben wir in diesem Abschnitte nicht allein die Methode der Stickstoffbestimmung, sondern auch die Abänderungen zu betrachten, welche durch die Gegenwart des Stickstoffs bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nöthig werden.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 157. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 216.

a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen Körpern.

§. 183.

1. Glüht man stickstoffhaltige Substanzen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd, so entweicht mit der Kohlensäure und dem Wasserdampf ein Theil des Stickstoffs als Gas, ein anderer sehr geringer, bei sehr sauerstoffreichen Körpern aber doch nicht unbedeutender Theil verwandelt sich in Stickoxydgas, welches von der im Apparat befindlichen Luft ganz oder theilweise in salpetrige Säure, beziehungsweise Untersalpetersäure, übergeführt wird. Würde man demnach bei stickstoffhaltigen Substanzen die oben (§. 174 etc.) beschriebenen Verfahrungsweisen ohne Weiteres beibehalten, so bekäme man einen zu hohen Gehalt an Kohlenstoff, indem im Kaliapparate nicht allein die Kohlensäure, sondern auch die gebildete salpetrige Säure und ein Theil des Stickoxyds (welches sich mit Kali langsam in salpetrige Säure und Stickoxydul umsetzt) zurückgehalten würde. Man beseitigt diesen Uebelstand einerseits, indem man recht innig mischt, langsam verbrennt und — wenn möglich — chromsaures Bleioxyd, sowie die Mitanwendung chromsauren oder chlorsauren Kalis vermeidet (denn bei ihrem Gebrauch und raschem Verbrennen ist die Stickoxydentwickelung bedeutender als bei der Anwendung reinen Kupferoxyds und bei langsamem Erhitzen des innigen Gemenges), — andererseits, indem man eine um 12 bis 15 Cm. längere Verbrennungsröhre anwendet, dieselbe wie gewöhnlich füllt und alsdann eine 9 bis 12 Cm. lange, lockere Schicht blanker und feiner Kupferdrehspäne oder eine so lange Kupferdrahtspirale oder Kupferrolle (§. 66. 5.) hineinbringt. (Die Kupferdrehspäne etc. können nicht durch aus Kupferoxyd mittelst Wasserstoffs reducirtes Kupferpulver ersetzt werden, da dieses Wasserstoff hartnäckig zurückhält und in Folge dessen merkliche Mengen von Kohlensäure in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt, Schrötter, Lautemann, Journ. f. prakt. Chem. 77. 316.) Bei der Verbrennung erhitzt man den das metallische Kupfer enthaltenden Theil der Röhre zuerst zum hellen Rothglühen und erhält ihn darin während der ganzen Operation. In allen übrigen Stücken bleiben sich die oben beschriebenen Methoden gleich. — Die Wirkung des Kupfers beruht darauf, dass es im glühenden Zustande alle Oxydationsstufen des Stickstoffs zerlegt in Sauerstoff, mit dem es sich verbindet, und in reines Stickgas. — Weil diese Wirkung nur von stark glühendem Kupfer bei langsamem Gasstrom ausgeübt wird, so hat man Sorge zu tragen, dass der vordere Theil der Röhre immer gehörig in heller Rothgluth bleibt und dass die Operation nicht zu rasch verläuft*). — Da das metallische Kupfer, frisch reducirt,

*) Vergleiche die Versuche von Thorp, Journ. of the Chem. Soc. Ser. 2 Vol. 4, p. 359, — Chem. Centralbl. 1867. 205, — Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 413.

Wasserstoffgas, nach längerem Aufbewahren Wasserdampf an seiner Oberfläche verdichtet zurückhält, so muss dasselbe heiss — wie es aus dem auf 100° C. erhitzten Trockenschranke kommt — in die Röhre gebracht werden. Liebig empfiehlt, den Kupferdrehspänen durch Einpressen in eine Röhre cylindrische Form zu geben. Sie können so leicht und rasch in die Verbrennungsröhre gebracht werden. Noch bequemer aber sind die Spiralen aus Kupferdrahtnetz.

2. Sollen stickstoffhaltige Körper in dem in §. 178 a. beschriebenen Apparate verbrannt werden, so müssen Röhren von etwa 80 Cm. Länge angewendet werden. Der vordere Theil derselben wird alsdann ebenfalls mit einer 15 bis 18 Cm. langen Schicht blanker Kupferdrehspäne oder einer so langen Kupferdrahtnetzspirale gefüllt. Man hat Sorge zu tragen, dass wenigstens die vordere Hälfte derselben sowohl während des Ausglühens im Luftstrom, als auch bei der Verbrennung unoxydirt bleibt. — Ist die Operation beendigt, so schliesst man den Sauerstoffhahn, sobald eine sichtbar fortschreitende Oxydation des metallischen Kupfers eintritt, und öffnet statt dessen den des Luftgasometers ein wenig, so dass die Röhre im langsamen Luftstrome erkaltet.

3. Da das metallische Kupfer fast nach jeder Analyse oxydirt ist und von Neuem reducirt werden muss, so wendet Stein*) statt des Kupfers Silber (Späne vom feinsten Tressensilber) an, welches überdies den Vorzug hat, etwa auftretendes Chlor zurückzuhalten. Nach den Untersuchungen von Calberla reducirt das Silber in hellrothglühendem Zustande das Stickoxyd vollständig und übt auf Kohlensäure nicht die geringste Einwirkung aus.

b. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs sind, wie oben bereits angedeutet, zwei wesentlich verschiedene Methoden im Gebrauche. Nach der einen wird der Stickstoff im reinen Zustande abgeschieden, und sein Volum gemessen, — nach der anderen wird er in Ammoniak verwandelt, und dieses als Platinsalmiak, beziehungsweise Platin, oder durch Neutralisation bestimmt.

α. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum.

Die vielen Methoden, welche zur Erreichung des in Rede stehenden Zweckes in Vorschlag gekommen sind, lassen sich alle unter zwei Rubriken zusammenfassen. Die einen bezwecken das Auffangen der ganzen in einer gewogenen Portion der Substanz enthaltenen Stickstoffmenge, — die anderen bestimmen bloss das relative Verhältniss zwischen dem entwickelten Kohlensäure- und Stickgas und lassen aus diesem die Menge

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 83.

des Stickstoffs berechnen, wozu also unter allen Umständen erfordert wird, dass man zuvor die Menge des Kohlenstoffs in der Substanz kenne. — Die auf das erstere Princip gegründeten Methoden nennt man *absolute* oder *quantitative*, die anderen *relative* oder *qualitative*. Ich hebe von beiden Arten diejenigen heraus, welche sich am leichtesten ausführen lassen und die genauesten Resultate liefern.

1. Relative Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 184.

aa. Nach Liebig*).

Dieselbe ist nur bei Substanzen anwendbar, die keine zu geringe Menge Stickstoff im Verhältnisse zu ihrem Gehalte an Kohlenstoff enthalten. Das Nähere siehe am Ende dieses Paragraphen. Zu ihrer Ausführung sind 6 bis 8 etwa 30 Centimeter lange, 15 Millimeter im Durchmesser haltende, genau graduirte Röhren von starkem Glase erforderlich, ferner ein hoher, oben erweiterter Cylinder von starkem Glase, siehe Fig. 49 (a. S. 50).

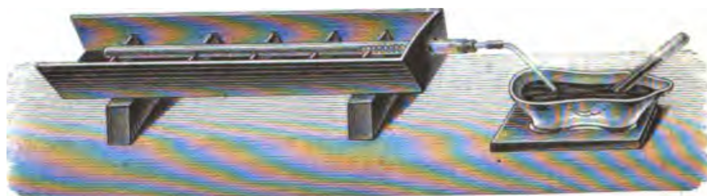
Man bringt in den hinteren Theil des 60 Cm. langen, hinten zugeschmolzenen Verbrennungsrohres eine 6 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, mischt alsdann etwa 0,500 Grm. der höchst fein gepulverten Substanz, deren Gewicht man nicht genauer zu kennen braucht, aufs Innigste mit einer die Röhre etwa zur Hälfte anfüllenden Menge Kupferoxyd, gibt die Mischung in die Röhre, bringt eine Schicht reines Oxyd darüber und füllt endlich den noch leeren Theil derselben mit Kupferdrehspänen oder einer Kupferdrahtnetz-Spirale (§. 66. 5.) an, so dass wenigstens ein 12 Cm. langes Stück damit erfüllt ist. — Man verbindet die beschickte Röhre mit dem Gasleitungsrohre, legt sie in den Verbrennungsofen und bringt zuerst den vorderen Theil zur hellen Rothgluth, während man den, an welchem die Mischung liegt, durch einen Schirm schützt, dann schreitet man mit dem Erhitzen zur Mischung vor, indem man den Schirm je um 3 Cm. zurücksetzt. Wenn etwa $^1/_4$ derselben zerlegt, und somit durch die entstandenen Verbrennungsproducte die atmosphärische Luft fast vollständig aus der Röhre getrieben ist, stürzt man über den Ausgang des unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohres eine von den mit Quecksilber ganz**) gefüllten graduirten Röhren, lässt dieselbe sich zu $^3/_4$ mit Gas füllen, hebt sie dann heraus, so dass der Rest des

*) Anleitung zur Analyse organischer Körper. Zweite Auflage. S. 66.

**) Um eine Röhre mit Quecksilber so zu füllen, dass keine Luftblase darin bleibt, giesst man dasselbe durch eine Trichterröhre ein, welche bis auf den Boden des zu füllenden Rohres reicht, kehrt die mit dem Finger verschlossene Röhre einmal um, so dass sich die grosse Luftblase mit etwaigen kleinen vereinigt, und füllt zuletzt auch den noch leeren Theil an.

Quecksilbers ausfliesst, und schaut der Länge nach durch dieselbe. Ist nicht die geringste rothe Färbung des Gasinhaltes zu bemerken, so kann man sicher sein, dass den Gasen kein Stickoxyd beigemengt war. (Diese Probe muss in der Mitte und gegen Ende der Operation wiederholt werden, wenn man volle Sicherheit über die Abwesenheit des Stickoxyds in allen Röhren haben will.) Nach diesem vorläufigen Versuche füllt man nun eine von den graduirten Röhren nach der anderen (Fig. 48), indem

Fig. 48.



man die Erhitzung langsam und gleichmässig fortführt. Man muss zu dieser Arbeit entweder einen Apparat haben, der das gleichzeitige Aufstellen von 6 bis 8 Röhren gestattet *), oder man muss sich von einem Gehülfen die gefüllten Röhren einstweilen halten lassen. Man merke sich, welche Röhre die erste, zweite, dritte u. s. w. bei der Füllung war. — Der vordere Theil des Verbrennungsrohres ist während der ganzen Operation in starkem Glühen zu erhalten.

Fig. 49.



Fig. 50.



Wenn sämmtliche Röhren gefüllt sind, bestimmt man das darin enthaltene Gasgemenge in einer nach der anderen auf folgende Art. Man taucht zuerst die Röhre einige Zeit in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder (Fig. 49) ganz ein, damit ihre Temperatur gleichförmig und mit der des Quecksilbers übereinstimmend werde, hebt sie alsdann so weit heraus, dass das Quecksilber innen und aussen in gleichem Niveau steht, liest ab (§. 13) und bemerkt das Volum. Man lässt alsdann eine kleine Quantität Kalilauge aus der damit fast ganz angefüllten unten umgebogenen Pipette Fig. 50, in die Röhre treten, indem man vorsichtig in jene bläst,

*) Ein solcher ist beschrieben und abgebildet in „Das chem. Laboratorium zu Giessen“ von J. P. Hofmann. Heidelberg. 1842.

befördert die Absorption der Kohlensäure, indem man, nach Entfernung der Pipette, die festgefasste Röhre in der Weise im Quecksilber auf- und abbewegt, dass man ihre Mündung an eine Seite des Cylinders fest anlegt, taucht zuletzt die Röhre wieder ganz unter, bringt wie oben das Quecksilber innen und aussen ins Niveau und liest ab. — (Den Druck, welchen die kleine Flüssigkeitssäule der Kalilauge ausübt, kann man ohne Weiteres vernachlässigen.) Wenn man die bei der zweiten Messung gefundene Zahl (das Stickgas) von der bei der ersten notirten (dem Stickgas + dem Kohlensäuregas) abzieht, so bekommt man das Volum der Kohlensäure. — Wenn man auf diese Art den Inhalt der einen Röhre bestimmt hat, reinigt man das Quecksilber durch Waschen mit ein wenig salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und Fliesspapier und geht zur zweiten Röhre über. — Man findet in der Regel, dass die Resultate der einzelnen Röhren ziemlich nahe übereinstimmen; in manchen Fällen jedoch, wenn nämlich die stickstoffhaltige Substanz vor der völligen Verbrennung in verschieden flüchtige Zersetzungsproducte zerfällt, erhält man bei den einzelnen Röhren nicht unbedeutende Differenzen. In der Regel nimmt man das arithmetische Mittel als das richtige Resultat an, und es ist als um so zuverlässiger zu betrachten, je weniger die Resultate der einzelnen Röhren von demselben abweichen. — Zeigen jedoch die ersteren Röhren einen auffallend grösseren Stickstoffgehalt als die späteren, so ist anzunehmen, dass die Luft noch nicht vollständig ausgetrieben war, und man nimmt in dem Falle dieselben nicht mit in Rechnung.

Das relative Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas drückt unmittelbar und ohne weitere Rechnung das Verhältniss der Aequivalente des Kohlenstoffs zu denen des Stickstoffs aus, denn 1 Aeq. Kohlenstoff verbrennt ja in 2 Aeq. Sauerstoff, ohne dessen Volum zu verändern, und liefert demnach 2 Volumina Kohlensäure, — 1 Aeq. Stickstoff liefert aber ebenfalls 2 Volumina (also die gleiche Anzahl) Stickgas.

Gesetzt, wir hätten das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas gefunden, wie 4 : 1, so enthält die Verbindung auf 4 Aeq. Kohlenstoff $= 4 \times 6 = 24$, 1 Aeq. Stickstoff $= 14{,}04$. Hätten wir demnach in 100 Thln. 26. Thle. Kohlenstoff gefunden, so enthielte die Verbindung 15,21 Thle. Stickstoff, denn $24 : 14{,}04 = 26 : x$; $x = 15{,}21$.

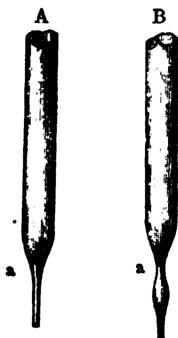
Die eben besprochene Stickstoffbestimmung hat, weil die Luft nicht vollständig aus der Röhre entfernt wird, eine unvermeidliche Fehlerquelle, welche veranlasst, dass der Stickstoffgehalt immer ein wenig zu hoch ausfällt. Dieser Fehler lässt jedoch über das richtige Verhältniss nicht in Zweifel, wenn die Stickstoffmenge bedeutend ist; so sieht man auf der Stelle, wenn man gefunden hat 1 : 4,1, dass das wahre Verhältniss 1 : 4 ist. Bei relativ geringem Stickstoffgehalt jedoch werden die Resultate durch diesen Fehler trüglich, und die Erfahrung hat gezeigt, dass die Methode sich bei Substanzen nicht mehr anwenden lässt, die weniger als 1 Aeq. Stickstoff auf 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten.

bb. Nach Bunsen *).

Die Methode gibt schärfere Resultate, kostet aber mehr Zeit und Mühe und erfordert auch grössere Geschicklichkeit, als die in aa. angegebene.

Man zieht zunächst eine etwa 38 Cm. lange, 2 Cm. weite Glasröhre von starkem, schwer schmelzbarem Glas am einen Ende so aus, wie es Fig. 51 A darstellt, und verengt dann, sowie es die Fig. 51 B zeigt, die Stelle *a*. Die letztere Manipulation ist nöthig, um der Röhre die nöthige Widerstandsfähigkeit gegen den beim Glühen eintretenden, von innen nach aussen wirkenden Druck zu ertheilen. Der ausgezogene Theil muss überhaupt stark im Glase bleiben.

Fig. 51.



Nachdem die Röhre aufs Vollständigste gereinigt ist, wird ein inniges Gemenge von etwa 5 Grm. lockeren ausgeglühten Kupferoxyds mit 3 bis 5 Centigrm. der zu analysirenden Verbindung (die indess nicht genau abgewogen zu sein braucht) nebst einer kleinen Menge von reinen Kupferdrehspänen (§. 66. 5.) in die Röhre gebracht. Man zieht alsdann auch deren anderes Ende, 17 bis 20 Cm. von dem bereits verengten Theile entfernt, in gleicher Weise aus wie es zuvor angegeben. — Flüchtige flüssige Körper werden am besten in einem an einer Seite oder auch an beiden Enden zugeschmolzenen Haarröhrchen in die Röhre gebracht.

Man verbindet jetzt die Röhre, so wie es die Fig. 52 zeigt, einerseits mit der mit Schwefelsäure halb gefüllten Kugel *B*, in welcher das aus *A* sich entwickelnde Wasserstoffgas getrocknet wird, andererseits mit der Handluftpumpe, deren Hahn *p* geöffnet ist.

Wenn auf diese Weise das Wasserstoffgas (welches aus *p* austritt) lange genug durch den Apparat gestrichen ist, und man sicher sein kann, dass alle Luft verdrängt ist, schliesst man den Hahn *p*, öffnet *A*, klemmt *c* mit einer Klemmschraube zusammen, zieht den Stempel der Luftpumpe rasch in die Höhe und schliesst darauf den Hahn *s* sogleich wieder. Das Wasserstoffgas in der Röhre ist hierdurch verdünnt worden, und man kann somit jetzt, ohne ein Aufblasen befürchten zu müssen, die Röhre bei *d* mit dem Löthrohre abschmelzen. Man evacuirt jetzt möglichst vollständig und schmelzt alsdann die Röhre auch bei *b* ab.

Da sich das so vorgerichtete Rohr beim Glühen auf gewöhnliche Art unfehlbar durch den Druck des Gases aufblasen würde, so bedient

*) Siehe Kolbe's Abhandlung im Handwörterbuch der Chemie, Supplemente zur ersten Auflage S. 200.

man sich der in Fig. 53 abgebildeten, aus starkem Eisenblech dargestellten Form.

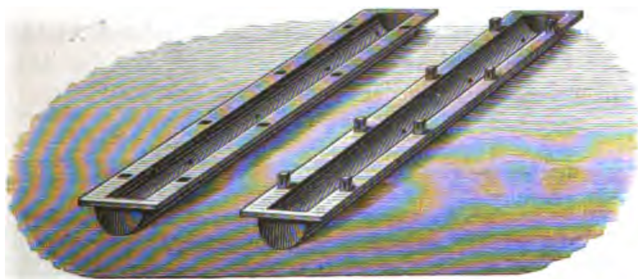
Die beiden Hälften passen genau auf einander und umschliessen

Fig. 52.



einen hohlen cylindrischen Raum von 30 Cm. Länge und 5 bis 6 Cm. Durchmesser. Man füllt beide mit frisch bereitetem Gypsbrei, dem man eine Handvoll zerschnittener Kuhhaare beimischt, drückt die Verbren-

Fig. 53.

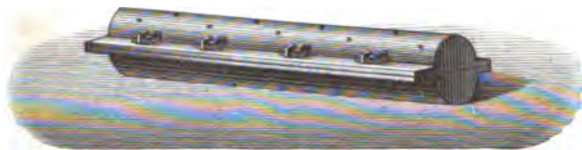


nungsröhre in die Mitte der einen Formhälfte ein, deckt die andere, sobald der Brei anfängt zähe zu werden, darauf und schliesst die Form mit kleinen eisernen Keilen (siehe Fig. 54 a. f. S.). Die bauchige Wand jeder Halbform hat 10 bis 12 Löcher, um den Wasserdämpfen etc. einen Ausgang zu gestatten.

Nachdem der Gyps vollständig erhärtet ist, wird die Form in einem geeigneten Ofen langsam zum dunkelen Rothglühen erhitzt. Sobald der Geruch nach verbrannten Haaren nachlässt und die mit glühenden Kohlen ganz umlegte Form durch und durch glüht, bedeckt man die Kohlen mit

Asche und setzt das Glühen auf diese Art noch eine halbe Stunde fort. Nach dem Erkalten nimmt man die Röhre vorsichtig heraus; sie muss

Fig. 54.



matt und undurchsichtig sein und eine blasige Oberfläche besitzen, also völlig erweicht gewesen sein. Hat man zu viel Substanz angewandt oder ist die Temperatur zu hoch gewesen, so findet sich das Rohr öfters an einer Stelle aufgeblasen. Die Spitze der Röhre bricht man unter Quecksilber in der Weise ab, dass der gasförmige Inhalt in einer mit Quecksilber gefüllten Messröhre (S. 27), in deren Wölbung man einen Wassertropfen gebracht hat (§. 16), aufgefangen wird. Das an und für sich schon feuchte Gas wird hierdurch mit Wasserdampf gesättigt. Es ist nicht nöthig, den ganzen Gasinhalt des Verbrennungsrohres in die Messröhre zu bringen, doch räthlich, ein möglichst grosses Gasvolumen zu der folgenden Analyse anzuwenden.

Man notirt jetzt Barometer-, Thermometer- und Quecksilberstand, schiebt dann eine befeuchtete, an einen Eisen- oder Platindraht angeschmolzene Kalihydratkugel ein und lässt durch sie das kohlensaure Gas absorbiren. Nachdem man durch Einschieben einer zweiten unbefeuchteten Kalihydratkugel das rückständige Stickgas getrocknet hat, wird es gemessen. Reducirt man die Volumina auf gleiche Temperatur, gleichen Druck und trocknen Zustand, so erfährt man das relative Verhältniss der Kohlensäure und des Stickgases und somit auch das der Aequivalente Kohlenstoff und Stickstoff in der untersuchten Substanz.

cc. Nach Marchand *), modificirt von Gottlieb **).

Man zieht ein langes Verbrennungsrohr hinten in eine offene Spitze aus und bringt erst einen Asbestpfropf, dann die Mischung von 0,1 bis 0,12 Grm. Substanz mit viel Kupferoxyd, ferner 6 Cm. reines Kupferoxyd, 12 bis 14 Cm. Kupferdrehspäne und endlich 6 Cm. gröblich gepulvertes geschmolzenes Chlorcalcium in die Röhre. Man verbindet jetzt die Röhre vorn mit einer rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre, deren abwärts gehender Schenkel 80 Cm. lang ist, und leitet sodann durch die ausgezogene Spitze zwei Stunden lang getrocknetes Wasserstoffgas durch den Apparat; gegen Ende muss das Gasleitungsrohr unter das Quecksilber der Wanne tauchen. Man schmelzt nunmehr die Röhre hinten ab, erhitzt das reine Kupferoxyd (dessen Sauerstoff sich mit dem Wasserstoff verbindet,

*) Journ. f. prakt. Chem. 41. 177. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 78. 241.

wodurch ein Vacuum entsteht), stellt eine mit Quecksilber gefüllte Messröhre über das Ende der Gasleitungsröhre und schreitet dann zur Verbrennung. Man erhält 90 bis 100 CC. Gas, von denen man etwa die Hälfte zur Analyse, den Rest zur Prüfung verwenden kann, ob etwa Stickoxydgas entstanden ist. Die von Gottlieb mitgetheilten Belege zeigen sehr befriedigende Genauigkeit *).

dd. Eine vierte Methode hat Simpson **) mitgetheilt.

Die Verbrennung wird mit einem Gemenge von Kupferoxyd und Quecksilberoxyd ausgeführt. Das Nähere siehe in der Abhandlung.

2. Absolute Stickstoffbestimmung aus dem Volum.

§. 185.

aa. Nach Dumas.

Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen anwendbar. — Zu ihrer Ausführung ist ein graduirter Glascylinder von etwa 200 CC. Inhalt erforderlich, der unten durch eine mattgeschliffene Glasplatte verschlossen werden kann.

Man bringt in die etwa 70 bis 80 Cm. lange, hinten rund zugeschmolzene Röhre eine 12 bis 15 Cm. lange Schicht reines und trocknes doppelt-kohlensaures Natron, darauf eine 4 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dann das höchst innige Gemenge der gewogenen Substanz (0,300 bis

Fig. 55.



0,600 Grm., oder bei stickstoffarmen Substanzen mehr) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete und eine Schicht reines Oxyd, und endlich eine etwa 15 Cm. lange Lage metallisches Kupfer in Form einer Draht-

*) Auf derselben Grundlage beruht das von Heintz (Journ. f. prakt. Chem. 55. 229) angegebene Verfahren zur absoluten Bestimmung des Stickstoffs.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 64.

spirale, einer Rolle von dünnem Blech oder von Drehspänen *). Die Röhre verbindet man sodann, nachdem man durch Aufklopfen einen Canal hergestellt hat, mit dem Gasleitungsrohre *cf* (Fig. 55, a. v. S.), legt sie in den Verbrennungsofen und erhitzt allmählich, während man die Hitze durch einen Schirm von allen anderen Theilen der Röhre abhält, das hinterste Ende (etwa 6 Cm.) derselben zum Glühen. Das doppelt-kohlensaure Natron wird hierdurch zerlegt, die entweichende Kohlensäure treibt die in der Röhre befindliche Luft vor sich her und entfernt sie aus der Röhre. Wenn die Gasentwickelung eine Zeit lang im Gange ist, taucht man das Ende der Gasentwickelungsröhre unter Quecksilber, stürzt einen mit Kalilauge gefüllten Probecylinder darüber und rückt mit dem Erhitzen ein wenig vor. Werden die kommenden Gasblasen vollständig absorbirt, so ist alle Luft ausgetrieben, und man schreitet zur eigentlichen Verbrennung; im anderen Falle muss man das Entwickeln von Kohlensäure noch so lange fortsetzen, bis der genannte Punkt erreicht ist. — Man lässt alsdann das Gas in den graduirten Cylinder treten, welcher zu $^2/_3$ mit Quecksilber, zu $^1/_3$ mit starker Kalilauge angefüllt und in die Quecksilberwanne (mit Hülfe der mattgeschliffenen Glasplatte) umgestürzt ist **), erhitzt, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung, zuerst den vordersten Theil der Röhre zum Glühen und schreitet alsdann langsam nach hinten fort. Zuletzt zersetzt man die andere Hälfte des doppelt-kohlensauren Salzes, so dass durch die entweichende Kohlensäure alles noch in der Röhre befindliche Stickgas in den Cylinder getrieben wird. Man wartet nunmehr, bis das Gasvolum, auch wenn man den Cylinder bewegt, nicht mehr abnimmt (bis demnach alle Kohlensäure absorbirt ist), und bringt denselben in ein grosses und hohes mit Wasser gefülltes Glasgefäss, indem man ihn bei dem Transporte mit einem mit Quecksilber gefüllten Porzellanschälchen, besser aber mit einem Eisenschälchen mit angenieteten (nicht aber angelötheten) Eisenblech-

Fig. 56.



*) Melsens (Annal. d. Chem. u. Pharm. 60. 115) empfiehlt Röhren von 1,10 bis 1,25 Meter Länge und füllt also: doppelt-kohlensaures Natron 10 Cm., gröberes Kupferoxyd 20 Cm., die mit feinem Oxyd zerriebene, dann mit gröberem gemischte Substanz 30 Cm., grobes Oxyd 30 Cm., metallisches Kupfer 20 Cm. — Stromeyer empfiehlt dem Kupferoxyd kohlensaures Natron zuzusetzen, um so der Bildung von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs von vornherein entgegenzuwirken (Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 250).

**) Das Füllen und Umstürzen des Cylinders vollbringt man also am besten: Man schüttet zuerst das Quecksilber hinein, entfernt die Luftblasen, die an den Wandungen hängen, wie gewöhnlich, giesst alsdann die Kalilauge ein, so dass noch ein etwa 5 Millimeter langes Stück frei bleibt, füllt dies mit reinem Wasser bis zum Ueberlaufen behutsam an, schiebt alsdann die matt geschliffene Glasplatte darüber, dreht um, taucht die Mündung unter das Quecksilber und schiebt die Glasplatte weg. Auf diese Art lässt sich die Operation leicht ausführen, ohne dass man sich die Hände mit der Lauge beschmutzt.

streifen *) (Fig. 56) schliesst. Quecksilber und Kalilauge sinken im Wasser zu Boden und werden durch Wasser ersetzt. Man taucht die Glocke unter, bringt dann das Wasser innen und aussen ins Niveau, notirt das Gasvolum, die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, und berechnet, nach vorhergegangener Reduction auf 0° und Normalbarometerstand und unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes, aus dem erhaltenen Volum Stickgas dessen Gewicht (vergl. unten „Berechnung der Analysen") **). — Die Resultate fallen in der Regel etwas zu hoch aus, und zwar etwa um 0,2 bis 0,5 Proc., was daher rührt, dass die Kohlensäure die dem Kupferoxyd adhärirende Luft auch bei langem Durchströmen durch die Röhre nicht absolut entfernt und dass dem Stickgas oft eine geringe Menge Stickoxyd beigemengt ist (s. unten).

Sehr zweckmässig ist es, nach dieser Methode und mit denselben Materialien zuerst eine stickstofffreie Substanz zu verbrennen, z. B. reinen Zucker, ehe man zur gültigen Analyse schreitet. Man lernt auf diese Art die Grösse des Fehlers annähernd kennen, dem man später ausgesetzt ist. Mehr als 1 bis $1^1/_2$ CC. unabsorbirbares Gas darf dabei nicht erhalten werden.

Bei irgend schwerer verbrennlichen Substanzen räth Strecker***), um sicher vollständige Verbrennung zu bewirken, dem zum Mischen zu verwendenden Kupferoxyd gepulverte arsenige Säure zuzusetzen. Dieselbe verdampft beim Erhitzen und verbrennt gleich einem Sauerstoffstrome alle Kohle. An dem vorderen Theile der Röhre sublimirt die arsenige Säure, das Arsen bleibt beim Kupfer.

Die Methode ist auch sonst in mannigfacher Weise modificirt worden:

Thudichum und Wanklyn†) empfehlen zur Entwickelung der Kohlensäure ein pulverförmiges inniges Gemenge von 5 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natron und 13 Thln. geschmolzenem saurem chromsaurem Kali. — Es hat dasselbe den Vorzug, dass es kein Wasser enthält. Sie halten es weiter für nothwendig, den Vorschlag von Frankland††) zu befolgen und das dem Stickgas meist in geringer Menge beigemischte Stickoxydgas zu bestimmen. Es geschieht dies, indem man das Gasvolum zuerst abliest, dann eine kleine Menge Sauerstoff zutreten lässt, den Ueberschuss desselben, der nicht zur Oxydation des Stickoxyds verwendet wurde, durch pyrogallussaures Kali wegnimmt und nun zum zweiten Male abliest. Aus der Differenz ergibt sich das Stickoxydgas, der Rest ist reines Stickgas. 1 Vol. Stickoxyd enthält $^1/_2$ Vol. Stickgas. — Endlich ziehen sie es vor die Gasvolumina nicht über Wasser, welches durch seinen Luftgehalt kleine Fehler verursacht, sondern über Quecksilber abzulesen.

*) Reichardt, Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 67.

**) Tabellen zur abgekürzten Berechnung des Gewichtes aus dem Volum hat Brown mitgetheilt (Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 450).

***) Handwörterbuch der Chem. 2. Aufl. 1. 878.

†) Journ. of the chem. soc. 2. Ser. 7. 293, — Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 270.

††) Phil. Transact. 147. 62, — ferner Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 490.

L. Kessler*) räth die Gase erst in einer Tasche von entschwefeltem Kautschuk zu sammeln, welche etwas Kalilauge enthält, und sie dann aus dieser in die graduirte Röhre überzufüllen.

Anstatt den Kohlensäurestrom in der Röhre selbst zu entwickeln, kann man ihn auch in einem besonderen Apparate erzeugen. Die Verbrennungsröhre muss alsdann hinten offen sein. Man versieht sie mit einem mittelst eines Glas- oder Kautschukhahnes verschliessbaren Gaszuleitungsrohre und schaltet zwischen dieses und die Röhre einen Quecksilberverschluss ein, wie ihn Fig. 36 auf S. 34 darstellt. Der Kohlensäureapparat muss ein Abschliessen des Hahns gestatten und die trockne und reine Kohlensäure unter solcher Spannung liefern, dass sie den Gegendruck des absperrenden Quecksilbers leicht überwindet.

bb. Nach Simpson**).

Die Grundlage dieser Methode, welche auf alle stickstoffhaltigen Körper angewandt werden kann und auch bei schwer verbrennlichen genaue Resultate liefert, ist die nämliche, wie die des Dumas'schen Verfahrens, in der Ausführung aber finden sich charakteristische Unterschiede. Die Kohlensäure, durch welche die Luft aus der Röhre getrieben wird, entwickelt man aus kohlensaurem Manganoxydul, — die Verbrennung wird auf Kosten von mit Kupferoxyd gemischtem Quecksilberoxyd ausgeführt, — das freie Sauerstoffgas wird durch glühendes Kupfer beseitigt, — das Gasgemenge fängt man in einem eigenthümlichen Apparate auf, entfernt in diesem die Kohlensäure durch Kalilauge und bringt dann das Stickgas zum Behufe der Messung in eine graduirte Röhre. Die Messung geschieht über Quecksilber.

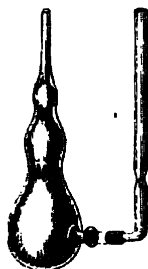
Man wähle ein starkes Verbrennungsrohr von etwa 80 Cm. Länge und schmelze es an einem Ende zu. In dasselbe kommt zunächst eine Mischung von 12 Grm. bei 100° C. getrocknetem kohlensaurem Manganoxydul und 2 Grm. Quecksilberoxyd. (Durch den Zusatz von letzterem wird die durch etwa eingemengte organische Substanzen etc. mögliche Bildung von Kohlenoxydgas sicher verhütet.) 3 Centimeter von dem Gemenge entfernt bringt man einen Pfropf von frisch geglühtem Asbest, so dass sich bei horizontaler Lage des Rohres ein hinlänglich weiter Canal bildet und auf jenen 1 Grm. Quecksilberoxyd. Man mischt alsdann die genau abgewogene Substanz, und zwar etwa 0,5 bis 0,6 Grm., mit dem 45fachen Gewicht eines Gemenges von 4 Thln. frisch ausgeglühtem Kupferoxyd und 5 Thln. Quecksilberoxyd, welches Gemenge man zuvor bereitet und getrocknet hat, und bringt die Mischung ohne Verlust in das Verbrennungsrohr. Der Mischungsmörser wird mit etwas reinem Kupferoxyd und etwas von der Oxydmischung nachgespült und Alles gleichfalls in das Rohr eingefüllt. Man schiebt nun wieder einen Asbest-

*) Compt. rend. 74. 683, — Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 445. **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 74.

pfropf ein. Derselbe bleibt etwa 30 Cm. von dem ersten entfernt, die Mischung darf später keine zu dicke Lage bilden; hierauf, wie auch auf den Umstand, dass durch den Pfropf alle etwa noch in dem Rohre haftenden Theilchen der Mischung nach hinten geschoben werden, ist beim Einschieben des Asbests zu achten. Man füllt jetzt 6 bis 9 Cm. reines Kupferoxyd, dann — nach Einschiebung eines dritten Asbestpfropfs — 20 bis 24 Cm. metallisches Kupfer (durch Reduction körnigen Kupferoxyds im Wasserstoffstrome bei relativ niedriger Temperatur bereitet) ein*). Das Rohr wird jetzt vorn ausgezogen und mittelst eines kleinen Kautschukschlauches mit einer in die Quecksilberwanne tauchenden, unten rechtwinklig gebogenen Gasleitungsröhre verbunden.

Nachdem durch Aufklopfen ein Canal hergestellt ist, legt man das Rohr in den Verbrennungsofen und rüstet jetzt zunächst den Apparat, in welchem das Gasgemenge aufgefangen werden soll. Derselbe ist in Fig. 57 dargestellt. Er fasse etwa 200 CC. und sei hinlänglich stark im Glase; der obere Theil habe 7 bis 8 Mm. äusseren Durchmesser. Man schiebt ein 5 Cm. langes Rohr von dickem vulcanisirtem Kautschuk über die Spitze, so dass es etwa 3 Cm. vorsteht, umbindet es fest mit einer Seidenschnur, schiebt dann ein an beiden Enden abgeschliffenes, 15 Mm. langes Stückchen eines massiven Glasstabes ein, der denselben Durchmesser hat wie das Kautschukrohr, bis er die Spitze des Gefässes berührt, und befestigt endlich in dem oberen Theile ein Gasleitungsrohr von sehr engem Lumen von gleichem Durchmesser wie der Glasstab. Nachdem dieses festgebunden, umschnürt man auch die Stelle, an welcher der Glasstab liegt, und stellt auf diese Art einen luftdichten Verschluss des Gefässes her. Ob derselbe wirklich luftdicht ist, prüft man, indem man das mit Quecksilber theilweise gefüllte Gefäss unter Quecksilber umkehrt, und beobachtet, ob dessen Stand nicht sinkt. Haben sich die Fugen als dicht erwiesen, so füllt man den Apparat mit Quecksilber und 16 bis 17 CC. concentrirter Kalilauge ganz an, kehrt ihn in der Wanne um und befestigt ihn, wie es die Fig. 58 (a. f. S.) zeigt.

Fig. 57.



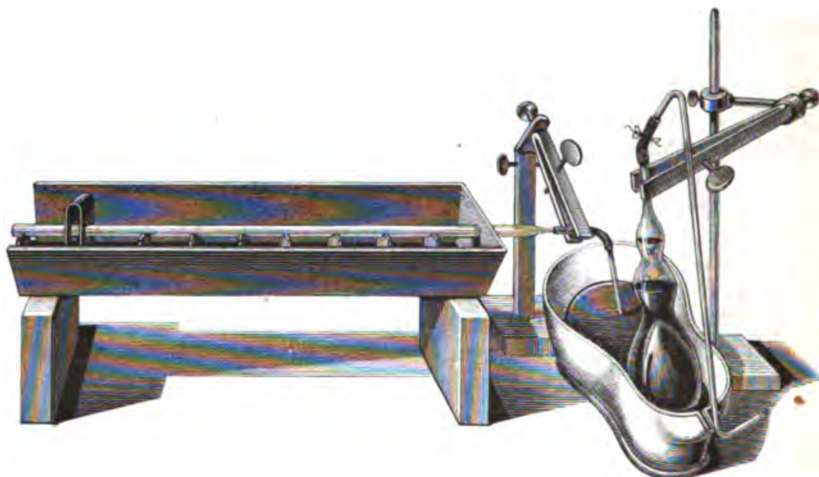
Man schliesst jetzt die hintere Hälfte des kohlensauren Manganoxyduls durch einen Schirm ab, erhitzt dieselbe einige Minuten lang durch ein Paar Kohlen**), bis die entwickelte Kohlensäure die Luft aus diesem Röhrentheile getrieben hat, nimmt dann die Kohlen wieder weg, und erhitzt jetzt nach und nach den Theil des kohlensauren Manganoxyduls vor dem Schirm und gleichzeitig auch das Kupfer und Kupferoxyd im vorde-

*) Ueber die Modificationen, welche bei der Füllung eintreten, wenn Flüssigkeiten analysirt werden sollen, vergl. die Originalabhandlung S. 83.

**) Die Erhitzung der Röhre kann selbstverständlich statt in einem Kohlenofen auch in einem Gasofen vorgenommen werden.

ren Theile des Rohres zum Rothglühen. Der die Mischung enthaltende Theil des Rohres wird dabei durch Schirme geschützt. Sobald die Kohlensäureentwickelung aufhört, führt man das Ende des Gasleitungsrohres,

Fig. 58.



welches von Anfang an unter den Quecksilberspiegel tauchte, ohne es über diesen zu heben, in die Oeffnung des Gasapparates ein und erhitzt dann von vorn nach hinten langsam fortschreitend die Mischung. Während der ganzen Verbrennung muss nicht allein der vordere Theil des Rohres, sondern auch der das erschöpfte Mangansalz enthaltende, rothglühend erhalten werden.

Ist die Verbrennung zu Ende, so zersetzt man den Theil des Mangansalzes hinter dem Schirm und treibt durch die Kohlensäure alles Stickgas in den Gasapparat. Sobald die Gasblasen von der Kalilauge vollständig absorbirt werden, kann das Gasleitungsrohr entfernt werden.

Es gilt jetzt, den in dem Apparate aufgesammelten Stickstoff in die Messröhre zu übertragen. Zu dem Behufe wird ein Rohr von der in Fig. 57 angegebenen Gestalt mittelst eines durchbohrten Korks unter dem Quecksilber fest in den Tubulus des Gasgefässes eingepasst. Dass dabei nicht zugleich mit dem Korke Luft eintritt, verhindert man am besten durch Anfeuchten desselben mit Quecksilberchloridlösung. Jetzt wird Quecksilber in das Rohr gegossen, so dass sein Niveau beträchtlich höher steht als im Gasgefäss, und das Ganze zwei Stunden stehen gelassen, damit alle Kohlensäure vollständig absorbirt wird.

Mittlerweile füllt man die zum Messen des Stickgases bestimmte Röhre, nachdem man einen Tropfen Wasser darin abgestrichen hat, mit Quecksilber und kehrt sie um.

Das Ende der mit dem Gasapparate verbundenen Röhre wird jetzt unter die Messröhre gebracht, die Umschnürung des Glasstabes gelöst und Quecksilber in das aufrechtstehende Rohr gegossen (Fig. 59).

Wenn das Gas auf diese Weise fast ganz übergetrieben ist, muss das Quecksilber tropfenweise zugesetzt werden, bis die Kalilauge in der Gasleitungsröhre eben sichtbar wird. Es bleibt auf diese Art genau so viel Stickgas ausser der Messröhre, als anfangs Luft (Inhalt des Gasleitungsrohres) in dieselbe eintrat. Beim Eingiessen des Quecksilbers muss man Sorge tragen, dass keine Luft mitgerissen wird. Man halte zu dem Ende das Rohr von Anfang an immer ziemlich voll und sorge schon bei der Wahl des eingeschobenen Glasstabes, dass das Gas nur mit

Fig. 59.



beträchtlichem Widerstande durchgelassen wird. Nachdem Barometer- und Thermometerstand notirt sind, misst man das feuchte Gas und berechnet dann sein Gewicht. — Die Resultate, welche Simpson bei der Analyse von Alkaloiden, Salpeter und Chlorammonium erhielt, sind sehr befriedigend.

Es wird sich jedenfalls empfehlen, vor der Berechnung das Stickgas auf Gehalt an Sauerstoff und an Stickoxyd zu prüfen.

cc. Nach W. Gibbs.

Nachdem bereits E. Frankland und H. E. Armstrong *) bei Darlegung ihres Verfahrens zur Bestimmung des Kohlenstoffs

*) Journ. of the chem. soc. [II] Bd. 6. p. 77, — Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 489.

und Stickstoffs in den in Trinkwassern enthaltenen organischen Substanzen eine Methode der Stickstoffbestimmung beschrieben hatten, welche auf Auspumpen der Luft aus dem Verbrennungsrohre vor und nach der Verbrennung mittelst einer Sprengel'schen Luftpumpe beruht, hat auch W. Gibbs*) eine Methode veröffentlicht, wobei die Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe zur Anwendung kommt. Dieses Verfahren — im Allgemeinen eine Combination der Methoden von Frankland und Armstrong einerseits und von Simpson andererseits — weicht doch auch in wesentlichen Stücken von den genannten Methoden ab und lieferte bei der Bestimmung des Stickstoffs im Asparagin und Allantoin vorzügliche Resultate. In Betreff der Construction der von Gibbs angewandten Quecksilberluftpumpe, welche weniger zerbrechlich ist als die von Frankland und Armstrong beschriebene, verweise ich auf die Originalabhandlung. Die Operation wird folgendermaassen ausgeführt:

In die ziemlich kurze Verbrennungsröhre bringt man zunächst einige Gramm kohlensaure Magnesia und darauf die zu verbrennende Substanz, gemischt mit chromsaurem Bleioxyd und 5 bis 6 Grm. chromsaurem Quecksilberoxydul. Der vordere Theil der Röhre wird sodann mit frisch reducirtem, fein zertheiltem metallischem Kupfer beschickt. Man stellt nunmehr die Verbindung der Röhre mit der Quecksilberluftpumpe durch Eindrehen einer mit einem Kautschukstopfen versehenen Glasröhre her, deren anderes Ende mit dem eisernen T-Stücke der Pumpe verbunden ist. Es gilt nun zunächst die Dichtigkeit des ganzen Apparates zu prüfen. Zu diesem Zwecke setzt man die Pumpe einige Minuten in Thätigkeit und lässt sie sodann einige Zeit stehen, um sich zu überzeugen, ob der Stand der Quecksilbersäule in der Röhre unverändert bleibt. Ist die Verbrennungsröhre sodann vollständig ausgepumpt, wozu 5 bis 10 Minuten erforderlich sind, so erhitzt man die kohlensaure Magnesia vorsichtig, bis der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt und das Gleichgewicht des Druckes innen und aussen wieder hergestellt ist. Die Verbrennung wird dann in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Ist dieselbe beendigt, so setzt man die Pumpe wieder in Gang, bis ein vollständiges Vacuum erzielt ist. Als Gasrecipient dient der bloss mit Quecksilber gefüllte Simpson'sche (S. 59). Ist die Operation beendigt, so lässt man die Kohlensäure durch etwa 50 CC. Kalilauge von 1,2 specif. Gew. absorbiren, führt darauf den Stickstoff in die Messröhre über und verfährt wie in bb.

*) Americ. Journ. of Sciences and Arts, Vol. 48, — Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 206.

β. Bestimmung des Stickstoffs durch Ueberführung in Ammoniak nach Varrentrapp und Will.

§. 186.

Die zu beschreibende Methode beruht auf demselben Princip, auf welches die Prüfung organischer Körper auf Stickstoff (§. 172. 1. a.) gegründet ist, nämlich darauf, dass beim Glühen stickstoffhaltiger Körper mit dem Hydrat eines Alkalis das Hydratwasser dieses letzteren in der Art zerlegt wird, dass sein Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildet, welche sich mit dem Alkali verbindet, während sein Wasserstoff im Momente des Freiwerdens sich mit allem vorhandenen Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. — Bei sehr stickstoffreichen Materien, wie bei Harnsäure, Mellon etc., wird zu Anfange der Zersetzung nicht aller Stickstoff zur Ammoniakbildung verwendet. Ein Theil desselben tritt mit einer Portion des Kohlenstoffs der Materie zu Cyan zusammen, welches sich als solches, wohl auch als Cyansäure, mit dem Alkalimetall oder im letzteren Falle mit dem Alkali selbst verbindet. Als Endproduct erhält man jedoch, wie directe Versuche gezeigt haben, bei Ueberschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen auch in diesen Fällen allen Stickstoff als Ammoniak.

Da in allen organischen stickstoffhaltigen Körpern der Kohlenstoff im Verhältniss zum Stickstoff vorherrscht, so wird, wenn jener sich auf Kosten des Wassers oxydirt, immer eine Quantität Wasserstoff frei werden, die mehr als hinreichend ist, den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, z. B.:



$$C_2N + 4HO = 2CO_2 + NH_3 + H.$$

Der überschüssige Wasserstoff entweicht entweder frei, oder, indem er sich mit dem noch nicht oxydirten Kohlenstoff verbindet, je nach den Verhältnissen und der Temperatur, als Sumpfgas, ölbildendes Gas oder als Dampf leicht condensirbarer Kohlenwasserstoffe, welche Gase das Ammoniak gewissermaassen verdünnen. Da ein solcher verdünnter Zustand desselben zum Gelingen der Operation nothwendig ist, so mache ich hier gleich darauf aufmerksam, dass man denselben nach Belieben hervorrufen kann, indem man einer an Stickstoff reichen Substanz eine stickstofffreie, z. B. reinen Zucker (aus Alkohol umkrystallisirten reinsten Candiszucker) in geringerem oder grösserem Verhältniss zumischt. —

Man nahm früher an, dass sich die genannte Methode auf alle stickstoffhaltigen Substanzen anwenden lasse, welche den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure, Untersalpetersäure etc. enthalten. Diese Annahme kann aber, wie eingehendere Untersuchungen gelehrt haben, in ihrer Allgemeinheit nicht aufrecht erhalten werden. Mögen auch viele Behauptungen bezüglich der Unanwendbarkeit der Varrentrapp-Will'schen Methode von unrichtigem Verfahren und unreinem, namentlich salpetersaures Natron enthaltendem Natronkalk her-

rühren, so können doch andere Erfahrungen auf eine solche Ursache nicht zurückgeführt werden. In der That fand Strecker, dass bei Guanidin zu niedrige Resultate erhalten werden und Gleiches fanden de Koninck und Marquart bei Bryonicin. Ritthausen und Kreusler*) erhielten bei Leucin ebenfalls viel zu niedrige und erst dann fast richtige Resultate, als sie das Leucin unter Zusatz von Zucker verbrannten. Darüber ob die Methode bei Eiweisskörpern und verwandten Substanzen verwendbar und genau sei, entbrannte heftige Discussion. Während Nowack und Seegen dies ganz in Abrede stellen**), Kreusler dagegen dies fest behauptet***) und die von seinen Resultaten ganz abweichenden Nowack-Seegen'schen von salpetersaures Natron enthaltendem Natronkalk herleitet, erhielten Abesser und Märcker†) bei der Bestimmung des Stickstoffs in Kleber, Pferdefleisch und Blutalbumin Resultate, die um 0,22, — 0,23 und 0,33 hinter der volumetrischen Bestimmung zurückblieben.

Andererseits fand E. Schulze††), dass die Varrentrapp-Will'sche Methode, im Gegensatze zu den früheren Annahmen, auch bei salpetersaure Salze enthaltenden Pflanzenstoffen (Rüben, Tabak) anwendbar ist, wenn die Menge der Salpetersäure ein gewisses Maass nicht überschreitet; so waren die Resultate bei 2 bis 3 Proc. Salpetersäure ganz genau, während bei 6 bis 7 Proc. der Stickstoff um 0,2 Proc. zu niedrig gefunden wurde.

Die Bestimmung des bei der Verbrennung mit Natronkalk entstehenden Ammoniaks geschieht, indem man dasselbe in verdünnter Salzsäure auffängt, den entstandenen Salmiak in Platinsalmiak überführt und diesen entweder geradezu wägt, oder aber glüht und seine Menge, beziehungsweise die des Ammoniaks oder Stickstoffs, aus dem erhaltenen metallischen Platin berechnet.

Manche stickstoffhaltige organische Verbindungen geben beim Glühen mit Natronkalk kein Ammoniak, sondern andere sauerstofffreie, stickstoffhaltige flüchtige Basen; so liefert Indigblau Anilin, so liefern Narcotin, Morphin, Chinin, Cinchonin neue flüchtige Basen. — Alle diese flüchtigen Basen haben, ebenso wie das Ammoniak, die Fähigkeit, mit Salzsäure und Platinchlorid Doppelsalze zu liefern. Würde man diese Doppelsalze, in der Meinung sie seien Platinsalmiak, wägen und daraus den Stickstoff berechnen, so machte man natürlich einen grossen Fehler. Glüht man sie aber und berechnet den Stickstoff aus dem erhaltenen metallischen Platin, so wird jeder Fehler vermieden, indem diese Basen, ebenso wie das Ammnoiak, in der Platinverbindung auf je 1 Aeq. Platin 1 Aeq. Stickstoff enthalten (Liebig). — Das Verständniss des weiteren Verfahrens (Auffangen und Bestimmen des Ammoniaks) bedarf keiner theoretischen Erläuterung.

---

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 350. **) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 324, — 12. 316, — 13. 460. ***) Daselbst 12. 354. †) Daselbst 12. 447. ††) Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 384.

Ich gehe nun zur Beschreibung der Methode, wie man sie am zweckmässigsten vornimmt, über, indem ich zunächst die Apparate und Erfordernisse, dann die Ausführung bespreche.

aa. *Apparate und Erfordernisse.*

1. Die Substanz. Sie muss in Form des feinsten Pulvers verwandt werden. Diese Bedingung ist nicht immer leicht zu erfüllen, z. B. bei getrockneten Eiweisskörpern. Sie ist aber bei vielen Substanzen zur Erlangung genauer Resultate unerlässlich. H. Ritthausen*), welcher hierauf mit besonderem Nachdruck aufmerksam gemacht hat, gibt auch Methoden an, Eiweisskörper in feinpulverigen Zustand überzuführen. — Die Substanz wird nach dem Trocknen zum Behufe des Abwägens in ein Röhrchen gebracht und zwar, wenn die Mischung mit Natronkalk in der Reibschale vorgenommen werden soll, in ein solches, wie es Fig. 2 auf S. 10 darstellt, wenn dagegen die Mischung mit dem Mischdrahte bewirkt werden soll, in ein längeres und dünneres (vergl. §. 175).

2. Ein Verbrennungsrohr. Dasselbe sei schwer schmelzbar, etwa 40 Cm. lang, etwa 12 Mm. weit, hinten schief aufwärts in eine Spitze ausgezogen, vorn mit rund geschmolzenem Rand (s. §. 174. 3.). Es kommt in einen der Verbrennungsöfen zu liegen, welche §. 174. 16. beschrieben sind.

3. Natronkalk**). Obgleich die Bereitung des sandig-pulverigen wie des körnigen Natronkalkes schon §. 66. 4. beschrieben und daselbst auch darauf aufmerksam gemacht ist, dass man sich die zu seiner Darstellung erforderliche Natronlauge aus krystallisirtem kohlensaurem Natron selbst bereiten muss, weil das im Grossen dargestellte Aetznatron immer oder fast immer salpetersaures Natron enthält, so will ich doch auf diesen Umstand, die Quelle vielfacher Irrthümer, hier nochmals aufmerksam machen. Ob Natronkalk gut und frei von Stickstoff enthaltenden Substanzen ist, prüft man am sichersten, indem man chemisch reinen Zucker damit verbrennt. Der Natronkalk darf hierbei auch bei ziemlich starker Erhitzung nur zusammensintern, nicht aber zusammenschmelzen, und beim Abdampfen der vorgeschlagenen Salzsäure mit Platinchlorid und Behandeln des Rückstandes mit Weingeist darf Ammoniumplatinchlorid nicht erhalten werden.

Man erhitzt zweckmässig die zur Füllung der Röhre erforderlichen Portionen sandigen und körnigen Natronkalkes in Platin- oder Porzellanschalen mässig, so dass sie vollkommen trocken sind. Bei nicht flüchtigen Substanzen wendet man den Natronkalk am besten noch warm an.

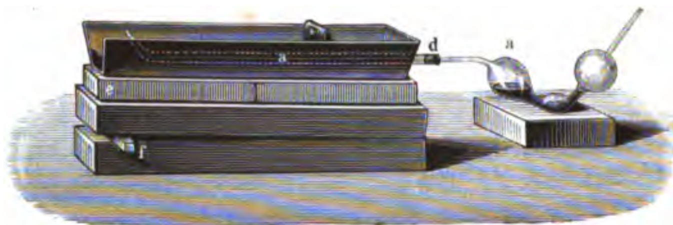
*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 8. 10. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 240.

**) S. W. Johnson (Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 222 u. 446) empfiehlt als Ersatz des Natronkalks ein Gemenge von 1 Vol. trocknem kohlensaurem oder auch schwefelsaurem Natron mit 1 Vol. trocknem Kalkhydrat.

4. Asbest. Man glüht eine kleine Portion desselben vor dem Gebrauche in einem Platintiegel aus.

5. Ein Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat. Fig. 60 zeigt seine Form. Man füllt denselben durch Eintauchen der Spitze

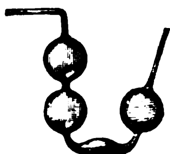
Fig. 60.



in Salzsäure von etwa 1,07 specif. Gewicht und Saugen am Ende *d*, oder auch mittelst einer Pipette so weit mit der Säure an, dass der Stand der Flüssigkeit das in Fig. 60 angedeutete Niveau hat.

Um das Zurückspritzen der Salzsäure in das Verbrennungsrohr sicherer zu verhüten, gibt man dem Kugelapparat nach Arendt und Knop zweckmässig die durch Fig. 61 angedeutete Gestalt.

Fig. 61.



Auch die Péligot'sche Uförmige Kugelröhre leistet als Vorlage sehr gute Dienste, s. §. 187.

6. Ein weicher, gut durchbohrter Kork- oder Kautschukstopfen, welcher die Verbrennungsröhre luftdicht schliesst, und in dessen Bohrloch die Röhre *d* des Kugelapparates genau passt. E. Mulder*) räth den Kork mit Stanniol zu belegen, um zu verhüten, dass derselbe Ammoniak absorbire.

7. Ein mit Kalihydrat gefülltes Saugrohr, welches vorn mit einem durchbohrten Stopfen geschlossen ist, in dessen Oeffnung die Spitze des Kugelapparates passt, oder ein Aspirator.

8. Ein Mischungsmörser (§. 174. 8.).

9. Ein Bogen Glanzpapier.

Die zur weiteren Behandlung der bei der Verbrennung zu erhaltenden Flüssigkeit nothwendigen Reagentien etc. führe ich hier nicht an, weil es nicht nothwendig ist, dass man dieselben beim Beginn des Versuches rüstet.

bb. *Ausführung.*

Man füllt die Verbrennungsröhre zur Hälfte mit sandig pulverigem Natronkalk, mischt denselben in dem völlig trocknen, wenn zulässig etwas warmen Mischungsmörser nach und nach aufs Innigste mit der

*) Chem. Centralbl. 1861. 44. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 98.

abgewogenen Substanz (vergl. §. 174), indem man alles heftige Drücken vermeidet, bringt etwa 3 Cm. sandig pulverigen Natronkalk in den hinteren Theil der Röhre, füllt nach gewöhnlicher Weise die Mischung ein (etwa 18 Cm.), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten (5 Cm.), zuletzt reinen, am besten körnigen Natronkalk (10 Cm.), so dass etwa 4 Cm. der Röhre leer bleiben. Man verschliesst sodann die Röhre mit einem lockeren Asbestpfropfen, klopft sie zur Herstellung eines Canals in dem mit feinem Natronkalk gefüllten Theil der Röhre auf, verbindet sie mittelst des Stopfens mit dem Kugelapparat und legt sie wie gewöhnlich in den Verbrennungsofen (siehe Fig. 60).

Man prüft jetzt zuerst, ob der Apparat luftdicht schliesst, indem man aus der Kugel *a* durch Daranhalten einer glühenden Kohle, einer glimmenden Sprengkohle oder eines heissen Thonstückes etwas Luft aus dem Apparate treibt und dann beobachtet, ob die Flüssigkeit beim Erkalten in der Kugel *a* höher zu stehen kommt als in dem anderen Schenkel, und ob diese Stellung constant bleibt, — erhitzt nachher zuerst den vorderen Theil der Röhre, alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre und verfährt im Allgemeinen gerade so, wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung (§. 174). — Man trage Sorge, den vorderen Theil der Röhre immer in mässigem Glühen zu erhalten. Ist derselbe zu kühl, so treten flüssige Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit in der Salzsäure unangenehm ist, in zu grosser Menge auf, — ist dagegen die Hitze zu gross, so kann Ammoniak in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt werden. — Man halte den Stopfen hinlänglich warm, damit er kein Wasser und mit diesem Ammoniak zurückhalte. — Man leite den Gang der Verbrennung langsam und gleichmässig, so dass fortwährend und ununterbrochen Gasentwickelung stattfindet. Bei ungleichmässigem Erhitzen hat man ein Zurücksteigen der Salzsäure zu besorgen, welches unausbleiblich eintritt, so wie die Gasentwickelung kurze Zeit hindurch ganz aufhört, und welches leicht mit solcher Heftigkeit geschieht, dass die Salzsäure in die Verbrennungsröhre tritt, wonach dann die Analyse verloren ist. Bei sehr stickstoffreichen Verbindungen kann man diesem Uebelstande auch durch die grösste Sorgfalt beim Verbrennen nicht sicher vorbeugen, indem der Drang der Salzsäure, in den fast nur mit Ammoniakgas gefüllten Raum der Röhre zu steigen, allzu gross ist. Sehr leicht begegnet man dem Zurücksteigen aber dadurch, dass man der Substanz beim Mischen eine etwa gleiche Menge chemisch reinen Zucker (aus Alkohol umkrystallisirten weissen Candis *) beimischt, wodurch mehr permanente, das Ammoniak verdünnende Gase erzeugt werden. Ein Zusatz reinen Zuckers hat auf das Resultat keinen Einfluss.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht

*) In Betreff des Stickstoffgehaltes käuflicher Zuckersorten vergl. Kreusler, Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 362. Es ergibt sich daraus, dass weisser Candis etwa 0,012 Proc., schön weisse Raffinade aus Colonialzucker 0,055, aus Rüben 0,039 Proc. Stickstoff enthält.

ist, und die Gasentwickelung eben aufgehört hat (was eintritt, wenn alle auf der Oberfläche der Mischung ausgeschieden gewesene Kohle oxydirt ist, d. h. also, wenn die Mischung wieder weiss erscheint), kneipt man die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt das mehrfache Volum der letzteren an atmosphärischer Luft durch den Kugelapparat, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak an die Salzsäure zu binden. Man bedient sich hierzu, um der sauren Dämpfe überhoben zu sein, des mit Kalihydrat gefüllten Saugrohres oder eines kleinen Aspirators *).

Enthält die zu analysirende Substanz Ammoniaksalz, so ist beim Mischen derselben mit Natronkalk in der Reibschale Ammoniakverlust unvermeidlich. In dem Falle muss die Mischung mittelst des Mischdrahtes in der Röhre vorgenommen werden (vergl. §. 175). Manche Chemiker geben dieser Art zu mischen auch bei sonstigen stickstoffhaltigen Substanzen den Vorzug **).

Hat man mit flüssigen stickstoffhaltigen Körpern zu thun, so wägt man dieselben in kleinen zugeschmolzenen Glaskugeln und verfährt mit diesen wie bei Kohlenstoffbestimmungen (§. 180), indem man statt des Kupferoxydes Natronkalk nimmt. Es ist bei Flüssigkeiten zweckmässig, etwas längere Verbrennungsröhren zu nehmen, als bei festen Körpern. — Am geregeltsten geht die Operation von Statten, wenn man zuerst das vordere Drittheil der Röhre, welches am besten mit körnigem Natronkalk gefüllt wird, erhitzt und nun durch Erwärmen des hinteren Endes die Substanz aus den Kugeln treibt; sie vertheilt sich dann in dem mittleren Theile der Röhre, ohne dort zersetzt zu werden, und wenn man nun langsam von vorn nach hinten zu feuern fortfährt, so ist es leicht, eine stets gleichförmige Gasentwickelung zu bewerkstelligen. —

Nach beendigter Verbrennung entleert man den Kugelapparat durch seine Spitze in eine kleine Porzellanschale und spült denselben mit Wasser nach, bis das zuletzt verwandte nicht mehr sauer reagirt. Haben sich flüssige Kohlenwasserstoffe gebildet, so filtrirt man die Flüssigkeit durch ein angefeuchtetes Filter, um dieselben abzuscheiden. — Die saure salmiakhaltige Flüssigkeit dampft man nunmehr auf ein geringes Volumen ein, fügt dann reine ***) Platinchloridlösung im Ueberschuss zu, verdampft das Ganze auf einem Wasserbade zur Trockne und übergiesst den Rückstand mit einer Mischung von 2 Vol. starkem Alkohol und 1 Volum Aether. Nimmt die Flüssigkeit eine hochgelbe Farbe an, so kann man sicher

*) Will man dieses Durchsaugen vermeiden, so kann man in den hinteren Theil des Rohres nach Bouis' Vorschlag eine Schicht bei 110° getrockneten oxalsauren Kalk legen.

**) Ritthausen, Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 240.

***) Enthält das Platinchlorid Chlorkalium oder Chlorammonium, so findet man zu viel, enthält es Salpetersäure, zu wenig Stickstoff. Der Gehalt an Salpetersäure schadet insofern, als beim Abdampfen Chlor entsteht, welches einen Theil des Ammoniaks zerstört. Man versäume nie, das Platinchlorid vor seiner Anwendung sorgfältig zu prüfen.

sein, dass die Quantität des zugesetzten Platinchlorids hinlänglich war, im anderen Falle muss solches (am besten in alkoholischer Lösung) zugesetzt werden *). — Den ungelöst gebliebenen Platinsalmiak sammelt man endlich auf einem bei 125° C. getrockneten gewogenen Filter, wäscht ihn mit obiger Mischung von Alkohol und Aether aus, trocknet und wägt ihn (vergl. §. 99. 2). Das Wägen des getrockneten Filters geschieht zwischen zwei genau auf einander passenden, durch eine Klammer zusammengepressten Uhrgläsern. Der so erhaltene Platinsalmiak ist nicht immer schön gelb, sondern zuweilen dunkeler und braungelb. Dieses Verhalten beobachtet man namentlich bei schwer verbrennlichen, an Kohlenstoff sehr reichen Substanzen, weil bei diesen die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche beim Abdampfen die Salzsäure schwärzen, schwieriger zu vermeiden ist. Directe Versuche haben übrigens dargethan, dass diese dunklere Farbe des Niederschlages keinen das Resultat merklich verändernden Einfluss hat. Reinigen kann man den Platinsalmiak, namentlich wenn dessen Menge nicht sehr gross ist, dadurch, dass man ihn auf dem Filter in siedendem Wasser löst, das Filtrat in einem gewogenen Platinschälchen oder Porzellantiegel auffängt und es darin sammt dem Waschwasser eindampft. Nach dem Trocknen bei 125° C. gibt die Gewichtszunahme des Schälchens oder Tiegels die Menge des Platinsalmiaks an.

Zur Prüfung, ob der Platinsalmiak rein war, muss man denselben stets nach §. 99. 2. in Platin verwandeln. — Haben sich flüchtige stickstoffhaltige Basen neben dem Ammoniak gebildet, so kann der Stickstoffgehalt der Substanz nur aus dem erhaltenen metallischen Platin abgeleitet werden (vergl. Bd. 2. S. 64).

Die Resultate fallen bei solchen stickstoffhaltigen Substanzen, für welche sich die Methode überhaupt eignet (siehe Bd. 2. S. 63 u. 64 **), und bei Anwendung reinen Natronkalks genau aus, in der Regel eher ein wenig zu gering, als zu hoch, etwa im Verhältniss 100 : 99,5. Es kann dies daher rühren, dass in dem Absorptionsapparate Spuren des sich bildenden Salmiakdampfes nicht condensirt, sondern mit den permanenten Gasen weggeführt werden ***), sowie daher, dass die Verbrennung nicht ganz vollständig ist, d. h. stickstoffhaltige Zersetzungsproducte entweichen, welche durch Platinchlorid nicht gefällt werden, — wie endlich daher, dass ein Theilchen des Ammoniaks in Wasserstoffgas und Stick-

*) Da die Platindoppelsalze einiger der flüchtigen Basen, welche als Zersetzungsproducte mancher stickstoffhaltiger organischer Substanzen auftreten (s. oben), in Alkohol leichter löslich sind, als der Platinsalmiak, so wendet man, sofern solche zu vermuthen sind, statt des gewöhnlichen Aetherweingeistes zum Auswaschen Aether an, welcher nur mit wenigen Tropfen Alkohol versetzt ist (A. W. Hofmann).

**) Liebermann (Ann. d. Chem. 181. 103) erhielt neuerdings bei Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Milch nach der Varrentrapp-Will'schen Methode ohne Ausnahme sehr wesentlich niedrigere Resultate als nach der Dumas'schen.

***) E. Mulder ersetzt aus diesem Grunde die Salzsäure enthaltende Vorlage durch ein U förmiges Rohr, welches mit Salzsäure benetzte Glassplitter enthält.

gas zerlegt wird. Man erkennt, dass wenn man die vorletzte Fehlerquelle durch Anwendung einer längeren Schicht gekörnten Natronkalks nach E. Mulder's Vorschlag vermeiden will, man Gefahr läuft, den aus der letzten Quelle stammenden Fehler zu vergrössern (W. Knop*). Fällt das Resultat zu hoch aus, so rührt dies oft daher, dass das angewandte Platinchlorid nicht rein war. Gegen aus dieser Quelle oder auch aus einem Ammoniakgehalt der Salzsäure stammende Fehler schützt man sich am besten, wenn man gleiche Mengen Salzsäure und Platinchlorid, wie solche bei der Analyse zur Verwendung kommen, genau wie bei dieser behandelt und eine hierbei etwa erhaltene geringe Menge Platinsalmiak von der bei der Analyse gewonnenen in Abzug bringt.

Durch Natronkalk, welcher salpetersaures oder salpetrigsaures Natron enthält, können nicht allein zu hohe Resultate, sondern auch — in Folge Verbrennens des entstandenen Ammoniaks durch das Nitrat oder Nitrit — zu niedrige erhalten werden (Kreusler**).

γ. Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens von Péligot.

§. 187.

Das Wesen dieser Modification besteht darin, dass man das durch Glühen der Substanz mit Natronkalk erzeugte Ammoniak in einer abgemessenen Menge titrirter Schwefelsäure oder Oxalsäure auffängt und durch Neutralisation der noch freien Säure mittelst titrirter Natronlauge (oder auch titrirten Barytwassers) die Quantität der durch das Ammoniak gesättigten Säure und somit auch die Menge des Ammoniaks bestimmt (vergl. §. 99. 3.). —

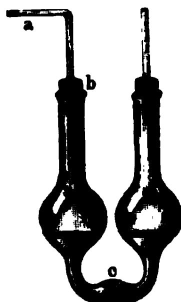
Man bedient sich am bequemsten der Normal-Schwefelsäure oder der Normal-Oxalsäure (§. 215). 10 CC. derselben, enthaltend 0,49 Schwefelsäurehydrat, beziehungsweise 0,63 krystallisirte Oxalsäure, und somit entsprechend 0,1704 Ammoniak oder 0,1404 Stickstoff, sind in der Regel ausreichend, wenn man von einer Substanz, welche 10 bis 20 Proc. Stickstoff enthält, 0,5 Grm. verbrennt. Die Säure kann in demselben Apparate vorgeschlagen werden, der in Fig. 60 oder 61 abgebildet ist. Man bringt in dem Falle die genau abgemessene Menge in ein Becherglas, saugt soviel als möglich davon in den Kugelapparat, spült die Spitze ab, entleert nach der Verbrennung in dasselbe Becherglas, spült sorgfältig nach und neutralisirt dann. Bequemer ist aber für den vorliegenden Zweck folgende Vorlage (Fig. 62). Die schon mit dem Kautschukstopfen *b* versehene Röhre *a* wird zuerst mit Hülfe eines guten Korks mit dem

*) Chem. Centralbl. 1860. 44.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 363.

Verbrennungsrohre verbunden, dann wird die Uförmige Röhre *c* angefügt, nachdem man in dieselbe etwas Wasser und sodann die entsprechende Menge Probesäure aus der mit Quetschhahn versehenen Bürette hat einfliessen lassen. Nach beendigter Verbrennung und nachdem Luft durch den Apparat gesaugt ist, spült man das Röhrchen *a* in den Apparat *c* ab, fügt etwas Lackmustinctur zu und lässt in die Röhre Natronlauge aus einer zweiten Bürette einfliessen, bis fast blau. Nunmehr erst schüttet man den Inhalt in ein Becherglas, spült mit etwas Wasser nach und titrirt fertig. — Bei dieser Vorlage ist ein Zurücksteigen und Herausspritzen weniger zu befürchten, eben so wenig ein Verlust an Säure. Der Umstand, dass man die Flüssigkeit erst ausgiesst, wenn der Punkt der Sättigung schon fast erreicht ist, veranlasst, dass man die Röhre nur mit wenig Wasser nachzuspülen braucht.

Fig. 62.



Selbstredend kann man der Vorlage auch eine andere Gestalt geben; so besteht z. B. die von J. Volhard*) empfohlene aus dem Varrentrapp-Will'schen Apparat, der statt in einer Kugel mit Spitze in einem 150 bis 200 CC. fassenden Erlenmeyer'schen Kölbchen endigt.

Die zur Sättigung des Säureüberschusses zu verwendende Natronlauge sei ganz frei von Kohlensäure. Ich verdünne sie gern so, dass etwa 3 CC. 1 CC. der Säure sättigen. Manche Chemiker ziehen zum Zurücktitriren verdünntes Barytwasser vor. Bei stärker gefärbten Flüssigkeiten ist zum Treffen des Punktes der Neutralität empfindliches Lackmuspapier der Lackmustinctur vorzuziehen.

Die Péligot'sche Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens ist namentlich für technische und agriculturchemische Untersuchungen höchst empfehlenswerth. Ist man auf das Titriren gut eingeübt und sind die Probeflüssigkeiten und Messgefässe richtig, so steht dieses Verfahren dem in §. 186 beschriebenen an Genauigkeit kaum nach.

Aber auch in dieser Hinsicht widersprechen sich in mancher Beziehung die von verschiedenen Analytikern erhaltenen Resultate; denn während Märcker**) angibt, dass man bei kohlenstoff- und stickstoffreichen Körpern (z. B. Kleber) durch Titriren gegenüber der Platinmethode zu niedrige Resultate erhalte, weil anilinartige Producte entständen, welche sich dem Titriren entzögen, erhielt Kreusler***) bei Rindfleisch, Fleischextractrückständen und Conglutin fast genau übereinstimmende Zahlen nach der Platin- wie nach der Titrirmethode, und

*) Annal. Chem. 176, 282. — Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 332.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 221.
***) Daselbst 12. 357.

diese Resultate stimmten auch überein mit den nach der Dumas'schen Methode erhaltenen Werthen.

Soll die Péligot'sche Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens fabrikmässig ausgeführt werden, wie dies in Düngerfabriken zu geschehen pflegt, so empfiehlt es sich unter Umständen, die gläserne Verbrennungsröhre durch eine eiserne zu ersetzen. Um zu zeigen, wie dies geschehen kann, beschreibe ich das auf Anwendung einer solchen beruhende Verfahren von Thibault*). Er empfiehlt die Anwendung einer schmiedeeisernen Röhre von 20 Mm. Durchmesser im Lichten und 90 Cm. Länge. Sie ragt auf jeder Seite 15 Cm. aus dem Verbrennungsofen. Die vordere wie die hintere Mündung sind durch Korke mit eingepassten dünnen Glasröhren verschlossen. Im vorderen Theil der Röhre befindet sich eine etwa 35 Cm. lange Schicht körnigen Natronkalks, welche durch auf beiden Seiten eingeschobene Eisendrahtstopfen zusammengehalten wird. Die zu analysirende Substanz wird mit pulverigem Natronkalk gemischt, in einem etwa 20 Cm. langen Nachen von Eisenblech von hinten in die Röhre geschoben. Die die vorgeschlagene Säure enthaltende Vorlage ist die gewöhnliche. Man operirt mit diesem Apparate in folgender Weise. Zunächst erhitzt man die noch leere Verbrennungsröhre um sie zu reinigen zum Glühen und leitet einen Strom reinen Wasserstoffes hindurch. Nach dem Abkühlen beschickt man den vorderen Theil mit körnigem Natronkalk, schiebt den Nachen mit pulverigem Natronkalk von hinten ein und erhitzt das Rohr zum Rothglühen, während man Wasserstoff hindurchleitet. Man lässt jetzt den hinteren Theil erkalten, zieht den Nachen mittelst eines geeigneten Eisendrahtes heraus, nimmt etwas Natronkalk aus dem Nachen, mischt die abgewogene Substanz mit dem übrigen und bedeckt dann die im Nachen befindliche Mischung mit dem erst herausgenommenen Natronkalk. Man schiebt jetzt den Nachen wieder in die Röhre und erhitzt nun auch den Theil derselben, in welchem sich jener befindet, nach und nach zum Glühen, während man einen langsamen Strom Wasserstoffgas durch die Röhre leitet. Nach Beendigung der Operation und nach Entfernung der Vorlage zieht man das Schiffchen heraus, erhitzt die Röhre stärker und leitet einen rascheren Wasserstoffstrom hindurch, um die Schicht körnigen Natronkalks von verdichteten Kohlenwasserstoffen zu befreien. Die Röhre ist dann zur nächsten Operation wieder vorbereitet, und mit einer Anzahl Schiffchen lässt sich somit eine Reihe von Analysen ohne Unterbrechung ausführen.

*) J. Pharm. Chim. [4] XXII, 39. — Journ. of the Chem. Soc. 159. 433.

C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen*)..

§. 188.

Wollte man versuchen, den Kohlenstoffgehalt derselben auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Bleioxyd zu bestimmen, so fiele derselbe zu hoch aus, indem — namentlich bei Anwendung von Kupferoxyd — ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrannt und diese mit der Kohlensäure im Kaliapparat absorbirt würde. Um diesen Fehler zu vermeiden, brachten Liebig und Wöhler zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein 10 bis 20 Centimeter langes, mit vollkommen trocknem Bleihyperoxyd angefülltes Röhrchen an. Dieses Mittel ist nach den Erfahrungen von Carius**) einerseits bei schwefelreichen Substanzen nicht genügend, um alle erzeugte schweflige Säure zurückzuhalten, andererseits beeinträchtigt es die Genauigkeit der Kohlenstoffbestimmung, da Bleihyperoxyd nicht unerhebliche Mengen von Kohlensäure aufzunehmen vermag (Bunsen). Man verbrennt nach Carius schwefelhaltige Substanzen am besten in 60 bis 80 Centimeter langen Röhren mit chromsaurem Bleioxyd und trägt Sorge, dass die vorderen 10 bis 20 Centimeter, welche reines chromsaures Bleioxyd enthalten, nur zum schwachen Glühen erhitzt werden. Das chromsaure Bleioxyd kann ohne neue Schmelzung drei- bis viermal wieder benutzt werden und wird schliesslich, nach der Vohl'schen Methode (Bd. I, S. 138) umgearbeitet, wieder eben so brauchbar, als wenn keine schwefelhaltige Substanz damit verbrannt worden wäre.

In Betreff der Art, wie Cloëz bei schwefelhaltigen Substanzen verfährt, vergl. §. 192.

Für die §. 185, 186 und 187 angeführten Methoden der Stickstoffbestimmung ist die Gegenwart von Schwefel ohne Einfluss. — Was die Bestimmung des Schwefels selbst betrifft, so wird derselbe in der Regel als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die Ueberführung des Schwefels in diese Verbindung geschieht entweder auf trocknem oder auf nassem Wege. Beide Verfahrungsweisen können in sehr verschiedener Weise ausgeführt werden, und da je nach Umständen bald die eine bald die andere Methode besser, leichter oder rascher zum Ziele führt, so kann ich nicht umhin, im Folgenden eine ziemliche Zahl dieser Methoden zu beschreiben.

Enthält die schwefelhaltige Substanz auch Sauerstoff, so wird dieser aus dem Verluste gefunden.

*) Bei der qualitativen Prüfung organischer Substanzen auf Schwefel ist die auf Erhitzen mit Natrium beruhende Methode als von Schönn herrührend angegeben. Ich bemerke daher hier, dass diese Methode zuerst von Vohl angewandt worden ist (Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 442).

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 28.

I. Methoden auf trocknem Wege*).

1. *Methode, welche sich namentlich zur Bestimmung des Schwefels in schwefelarmen, nicht flüchtigen Substanzen, z. B. in den sogenannten Proteïnkörpern, eignet*; nach Liebig.

Man bringt einige Stücke schwefelsäurefreies Kalihydrat (§. 66. 6. c.) in eine geräumige Silberschale, fügt 1/8 reinen Salpeter zu und schmelzt beide unter Zusatz von einigen Tropfen Wasser zusammen. Nach dem Erkalten bringt man die abgewogene Menge der fein gepulverten Substanz hinzu, schmelzt über der Lampe, rührt mit einem Silberspatel um und setzt das Schmelzen bei verstärkter Hitze fort, bis die Masse weiss geworden, d. h. bis die anfangs ausgeschiedene Kohle verbrannt ist. Sollte dies nicht bald geschehen, so fügt man noch etwas Salpeter in kleinen Portionen zu. Die erkaltete Masse löst man in Wasser, übersättigt die Lösung in einem geräumigen, mit einer Glasschale bedeckten Becherglase mit Salzsäure, welche nur in geringem Ueberschusse zuzusetzen ist, und fällt mit Chlorbaryum. Der Niederschlag ist mit siedendem Wasser anfangs durch Decantiren, dann auf dem Filter aufs Beste auszuwaschen. Nach dem Glühen muss der schwefelsaure Baryt jedenfalls so behandelt werden, wie dies §. 132. 1. angegeben ist. Unterlässt man dies, so wird das Resultat fast immer zu hoch ausfallen. Da durch den Gehalt des Leuchtgases an schwefelhaltigen Substanzen ein Fehler entstehen kann, ist ein Erhitzen über der Berzelius'schen Weingeistlampe dem über einem Gasbrenner vorzuziehen, — und da es keineswegs immer leicht ist, sich in den Besitz ganz schwefelsäurefreier Reagentien zu setzen, empfiehlt sich ein Parallelversuch mit denselben Mengen von Kalihydrat, Salpeter und Salzsäure ohne Zusatz schwefelhaltiger Substanz. Wird dabei eine geringe Menge schwefelsaurer Baryt erhalten, so ist dessen Quantität von der abzuziehen, welche man bei der eigentlichen Analyse erhalten hat.

2. *Methode, welche sich namentlich zur Analyse von nicht flüchtigen oder schwer flüchtigen Substanzen eignet, die mehr als 5 Proc. Schwefel enthalten*; nach Kolbe**).

Man bringt in den hinteren Theil einer rund zugeschmolzenen 40 bis 45 Cm. langen Verbrennungsröhre eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht eines

*) Ausser den im Folgenden beschriebenen Methoden sind noch viele andere empfohlen worden, auf die ich hier nur aufmerksam machen kann, so die von Heintz (Poggend. Annal. 85, 424), — Annal. d. Chem. u. Pharm. 136, 225, — die von R. Otto (Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 117), — die von W. F. Gintl (daselbst 7. 302), die von Mulder, das. 9. 271 u. andere. — Auf die von Al. Mitscherlich empfohlene komme ich im §. 192 zurück.

**) Supplemente zum Handwörterbuch der Chem. 1. Aufl. S. 205.

innigen Gemenges von 8 Thln. reinem, wasserfreiem kohlensaurem Natron und 1 Thl. reinem chlorsaurem Kali *), hierauf die abgewogene schwefelhaltige Substanz, dann wieder eine 7 bis 8 Cm. lange Schicht desselben Gemenges, mischt die organische Verbindung mittelst des Mischdrahtes (§. 175, Fig. 32) innig mit dem Salzgemenge, so dass sie sich auf die ganze Masse gleichförmig vertheilt, und füllt zuletzt den noch übrigen Theil der Röhre mit wasserfreiem kohlensaurem Kali oder Natron, dem nur wenig chlorsaures Kali zugesetzt ist, stellt dann durch geeignetes Aufklopfen der Röhre einen weiten Canal her, legt die Röhre in einen Verbrennungsofen, bringt den vorderen Theil derselben zum Glühen und erhitzt alsdann, langsam nach hinten fortschreitend, auch den Theil der Röhre, welcher die Mischung enthält. — Bei sehr kohlehaltigen Substanzen ist es zweckmässig, in den hinteren Theil der Röhre noch einige Stückchen reines chlorsaures Kali zu bringen, damit alle Kohle verbrennt und die etwa gebildeten Verbindungen des Kalis mit niederen Oxydationsstufen des Schwefels vollkommen in schwefelsaures Salz verwandelt werden. Im Inhalte des Rohres bestimmt man die Schwefelsäure wie in 1., doch muss zuerst durch Abdampfen der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit zur Trockne etc. die aus dem Glase aufgenommene Kieselsäure abgeschieden werden.

3. *Methode, welche sich sowohl für nicht flüchtige, als namentlich auch für flüchtige Substanzen eignet;* von Debus **).

Man löst 1 Aeq. (149 Thle.) durch Umkrystallisiren gereinigtes saures chromsaures Kali mit 2 Aeq. kohlensaurem Natron (106 Thle.) in Wasser, verdampft zur Trockne, pulvert die citronengelbe Salzmasse ($KO, CrO_3 + NaO, CrO_3 + NaO, CO_2$), glüht sie scharf in einem hessischen Tiegel und bringt sie noch warm in einen Kolben, wie ihn Fig. 29, §. 175 darstellt ***). Von dem erkalteten Pulver bringt man eine 7 bis 10 Cm. lange Lage in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr, schüttet darauf die Substanz und dann wieder 7 bis 10 Cm. des Salzgemenges. Man mischt mit dem Mischdrahte, füllt den noch leeren Theil des Rohres mit dem Salzgemenge und erhitzt dann die Röhre wie bei einer gewöhnlichen Elementaranalyse. Wenn das Ganze glüht, leitet man $^1/_2$ bis 1 Stunde lang einen langsamen Strom von trocknem Sauerstoffgas darüber. Nach dem Erkalten reinigt man die Röhre, zerschneidet sie über einem

*) Statt des Gemenges von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Natron wandte Hobson (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102. 77) ein Gemenge von chlorsaurem Kali und kohlensaurer Magnesia an.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 76. 90.

***) Die Salzmasse ist vor Allem zu prüfen, ob sie ganz frei von Schwefelsäure ist. Man reducirt zu dem Behufe eine Probe mit Salzsäure und Alkohol, setzt Chlorbaryum zu, lässt 12 Stunden stehen und beobachtet alsdann genau, ob sich keine Spur eines Niederschlages zeigt.

Bogen Papier in mehrere Stücke und übergiesst diese in einem Becherglase mit einer zur Lösung der Salzmasse genügenden Menge Wasser. Man setzt jetzt von Schwefelsäure völlig freie Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss, dann etwas Alkohol zu, erwärmt gelinde, bis die Auflösung schön grün geworden ist, filtrirt das durch die Verbrennung entstandene (schwefelsäurehaltige) Chromoxyd ab, wäscht es erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet es, bringt es in einen Platintiegel, fügt die Filterasche hinzu, mischt mit 1 Thl. chlorsaurem und 2 Thln. kohlensaurem Kali (oder Natron) und glüht bis zur vollkommenen Verwandlung des Chromoxyds in chromsaures Kali. Die geschmolzene Masse löst man in verdünnter Salzsäure, reducirt durch Erwärmen mit Alkohol, fügt diese Lösung zu der vom Chromoxyd abfiltrirten Hauptlösung und fällt aus der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum (§. 132. 1.). Debus erhielt bei Anwendung dieser Methode auf Substanzen von bekanntem Schwefelgehalt sehr befriedigende Resultate, so statt 100 Schwefel 99,76 und 99,50, — so statt 30,4 Schwefel im Xanthogenamid 30,2 etc.

4. *Methode, welche sich ebenfalls bei festen, wie bei flüssigen flüchtigen Verbindungen anwenden lässt;* nach J. Russel*) (auf Bunsen's Vorschlag).

Man bringt in ein hinten zugeschmolzenes 40 Cm. langes Verbrennungsrohr zuerst 2 bis 3 Grm. reines Quecksilberoxyd, dann ein Gemenge von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und reinem, wasserfreiem kohlensaurem Natron, gemischt mit der Substanz. Den Rest des Rohres füllt man mit kohlensaurem Natron, dem man auch etwas Quecksilberoxyd zusetzt. Das offene Ende des Rohres verbindet man mit einem unter Wasser tauchenden Gasleitungsrohre, damit die Quecksilberdämpfe verdichtet werden. Vor dem Beginn des Erhitzens bringt man einen Schirm vor der Stelle an, wo die Substanz liegt, dann erhitzt man den vorderen Theil stark und erhält diese Temperatur während der ganzen Analyse. Gleichzeitig erhitzt man einen anderen Theil des Rohres näher am Ende, aber nicht so stark, damit es abwechselnd im Rohre Stellen gibt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Ist der vor dem Schirme befindliche Theil rothglühend, so entfernt man den Schirm, heizt jetzt die Mischung in der Art an, dass die Zersetzung in 10 bis 15 Minuten beendigt ist und erhitzt zu gleicher Zeit die vorher unerhitzt gebliebenen Stellen, zuletzt das reine Quecksilberoxyd am Röhrenende. Von Zeit zu Zeit ist das Gas zu prüfen, ob es freien Sauerstoff enthält. Den Inhalt des Rohres löst man in Wasser, setzt etwas Quecksilberchlorid hinzu, um etwa gebildetes Schwefelnatrium zu zerlegen, säuert mit Salzsäure an, oxydirt etwa gebildetes Schwefelquecksilber mit chlorsaurem Kali und fällt end-

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 230.

lich die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 132. 1.). — Die Resultate, welche J. Russell bei den Analysen von reinem Schwefel, Rhodankalium und Schwefelkohlenstoff erhielt, sind sehr befriedigend.

5. *Methoden, welche auf der Verbrennung der schwefelhaltigen Substanz durch Sauerstoffgas beruhen.*

Metboden dieser Art sind von C. M. Warren*), von W. G. Mixter**), von A. Sauer***) und von G. Brügelmann†) mitgetheilt worden. Dieselben haben den Vorzug, dass man den Schwefel als Schwefelsäure in einer Flüssigkeit bekommt, in welcher wenig andere Stoffe vorhanden sind, liefern durchweg gute Resultate und eignen sich für schwefelhaltige organische Substanzen jeder Art. Ich bemerke zunächst, dass die Methode von Warren neben der Bestimmung des Schwefels auch die des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Chlors gestattet, während die von Brügelmann eine gleichzeitige Bestimmung des Schwefels, Chlors und Phosphors in derselben Portion der organischen Substanz ermöglicht.

a. Warren verbrennt die Substanz in einem an beiden Enden offenen Verbrennungsrohre, dessen hinteres Drittel in stumpfem Winkel aufwärts gebogen ist. Die Substanz befindet sich in dem aufwärts gebogenen Theil, welcher durch eine besondere Gaslampe erhitzt wird. Das Gemenge von überschüssigem Sauerstoff und den Producten der Verbrennung passirt zuerst eine längere Asbestschicht, auf diese folgt ein etwa 6 Cm. langer leerer Raum, dann ein dichter Asbestpfropf, nunmehr eine Schicht von reinem Asbest mit Bleihyperoxyd (welche nur so stark erhitzt wird, dass sich kein Wasser darin verdichten kann), endlich wieder ein Stopfen von Asbest. In der Bleihyperoxyd-Schicht findet sich nach der Verbrennung der Schwefel der Substanz in Gestalt schwefelsauren Bleioxydes. Man digerirt daher das herausgenommene Gemenge des letzteren mit Bleihyperoxyd und Asbest mit einer starken Lösung von doppeltkohlensaurem Natron 24 Stunden lang, zersetzt hierdurch das schwefelsaure Bleioxyd und bestimmt schliesslich in dem Filtrate die Schwefelsäure nach §. 132. 1.

b. Mixter's Methode beruht auf der Anwendung von mit Bromdampf gemengtem Sauerstoff, welcher in einer 4 bis 10 Liter fassenden Flasche enthalten ist. Sein Verbrennungsrohr hat eine ähnliche Gestalt wie das Warren'sche. Der Apparat ist ein in sich geschlossener, in dem das bromhaltige Sauerstoffgas fortwährend circulirt. Die Circulation wird bewirkt durch Erhitzung des die Substanz enthaltenden aufsteigenden Theiles des Verbrennungsrohres. Durch Ausspülen sämmtlicher Theile

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 169.
**) Daselbst 12. 212.
***) Daselbst 12. 32 u. 12. 178.
†) Daselbst 15. 1 u. 15. 175.

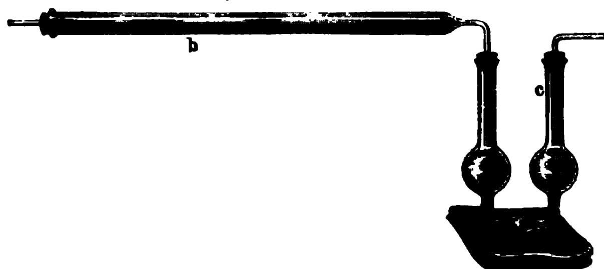
des Apparates erhält man schliesslich eine Lösung, welche allen Schwefel der Substanz in Form von Schwefelsäure, daneben Bromwasserstoffsäure und etwas freies Brom enthält, und in welcher die Schwefelsäure nach §. 132. 1. bestimmt wird.

c. Sauer's Apparat ist relativ einfach und soll deshalb genau beschrieben werden. Seine Grundlage ist: Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure, in welcher schliesslich, nach Entfernung des grössten Theiles der Salzsäure und des freien Broms durch Abdampfen, die Schwefelsäure nach §. 132. 1. bestimmt wird.

α. Bei Substanzen, welche beim Erhitzen wenig Dämpfe und namentlich keinen Schwefel ausgeben, wie z. B. Coaks, ist das Verfahren sehr einfach.

Man gebraucht dazu den in Fig. 63 abgebildeten Apparat.

Fig. 63.



In das etwa 60 bis 80 Ctm. lange, im Verbrennungsofen liegende Glasrohr kommt bei *b* die in einem Porzellanschiffchen befindliche Substanz. Die Vorlage *c* enthält bromhaltige Salzsäure. — Man leitet durch die Röhre einen Strom gereinigten Sauerstoffgases und erhitzt dann die Röhre an der Stelle, an welcher das Schiffchen liegt, zum Glühen. Das aus *c* abdunstende Brom fängt man in Kalkhydrat oder verdünnter Salzsäure auf, um dadurch nicht belästigt zu werden. — Nachdem die Substanz verbrannt ist, treibt man möglicherweise condensirte Flüssigkeit in den Absorptionsapparat *c* und verdrängt den gasförmigen Inhalt der Verbrennungsröhre schliesslich durch einen Sauerstoff- oder Luftstrom.

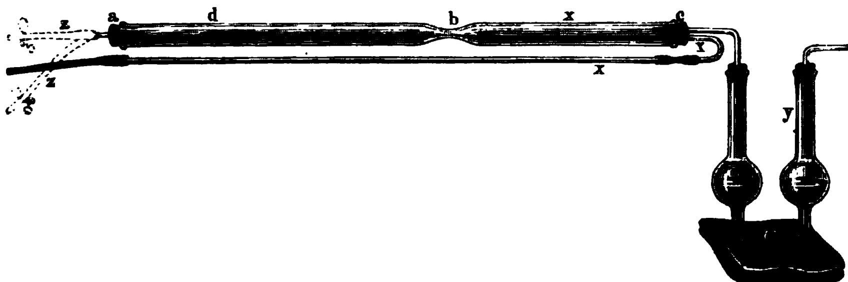
Da sich zuweilen im vorderen Theil der Verbrennungsröhre auch nach dem Durchleiten von Sauerstoff oder Luft noch geringe Antheile von Schwefelsäure-Anhydrid finden, so empfiehlt es sich, die Verbrennungsröhre mit Wasser auszuspülen und die erhaltene Flüssigkeit mit der der Vorlage zu vereinigen (F. Muck *).

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 16.

Die im Porzellanschiffchen verbleibende Asche, welche man erst wägen kann, wird zur Bestimmung der darin enthaltenen Sulfate direct mit Salzsäure behandelt, wenn nicht allzuviel Eisenoxyd zugegen ist, in anderem Falle mit kohlensaurem Natronkali geschmolzen (§. 132. II.).

β. Bei Substanzen, welche mit oder ohne Zersetzung flüchtig sind, wird der Apparat etwas complicirter. Die Anordnung, welche er dann erhält, ist in Fig. 64 dargestellt.

Fig. 64.



Das etwa 85 Cm. lange Verbrennungsrohr ist bei *b* bis zu 5 Mm. eingeengt. Die Substanz, von welcher hier angenommen wird, dass dieselbe als solche nicht flüchtig ist, befindet sich in dem Porzellanschiffchen *d*; die Verbrennungsröhre liegt in dem Ofen; die in dasselbe führende Sauerstoff zuleitende Röhre *xx* wird äusserlich an dem Ofen befestigt, um ihr Halt zu geben. Dieselbe ist bei *b* etwas erweitert. Der Schlauch *z* kann je nach Umständen mit einem Apparat in Verbindung gebracht werden, welcher reine trockne Kohlensäure liefert, oder mit einem reinen Sauerstoff oder reine atmosphärische Luft liefernden Gasometer. Die Vorlage *y*, welche bromhaltige Salzsäure enthält, steht nach aussen mit einem das abdunstende Brom zurückhaltenden, Kalkhydrat oder verdünnte Salzsäure enthaltenden Apparate in Verbindung. — Nach Sauer's Angabe bleibt der Raum des Verbrennungsrohres zwischen dem Schiffchen und *b* leer. Ich glaube aber, dass es sich empfehlen dürfte, denselben wenigstens theilweise mit ausgeglühtem Asbest zu füllen, wie dies von Warren *) und von mir **) bei ganz ähnlichen Operationen empfohlen worden ist.

Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, erhitzt man die eingeengte Stelle *b* zum starken Glühen, leitet einen langsamen Sauerstoffstrom durch die Röhre *xx*, lässt durch den Schlauch *z* einen ganz lang-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 272.
**) Daselbst 3. 339.

samen Luftstrom eintreten *) und erhitzt die Substanz allmählich. Die entweichenden Dämpfe und Gase gelangen, an der eingeengten glühenden Stelle mit Sauerstoff zusammentretend, zur Verbrennung. Sobald dies geschieht, lässt man eine mehr als genügende Menge Sauerstoff zutreten.

Entweichen keine Gase mehr und hat man den Theil der Röhre *ab* von *a* nach *b* fortschreitend zum Glühen gebracht, so verstärkt man den Luftstrom etwas, bis man bei *b* keine Verbrennung mehr wahrnimmt, dann leitet man durch den Schlauch *z* anstatt Luft Sauerstoff und verbrennt den im Schiffchen gebliebenen Rückstand sowie alles unverbrannte noch in der Röhre Haftende.

Man trage von vornherein durch vorsichtige Erhitzung der Substanz Sorge, dass sich in der Röhre zwischen *b* und *c* keine unverbrannten theerartigen Producte ansammeln. Fänden sich trotzdem solche vor, so lassen sie sich bei genügender Vorsicht zuletzt noch im Sauerstoffstrome verbrennen.

Stets beachte man, dass auch im Schiffchen ein Theil des Schwefels in Form von Sulfaten, zuweilen auch von Schwefelmetallen, sich finden kann; so erhält man z. B. bei der Analyse vulcanisirten Kautschuks im Rückstande oft Schwefelzink. Man löse daher den im Schiffchen gebliebenen Rückstand in Brom enthaltender Salzsäure auf und bestimme darin die Schwefelsäure gesondert oder gemeinsam mit der in der Vorlage gebildeten.

γ. Zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase kann man das genannte Verfahren ebenfalls einschlagen. Man füllt dann den Apparat anfangs mit Kohlensäure, lässt das abgemessene Gasquantum durch die Röhre streichen und verbrennt es an der eingeengten Stelle auf Kosten des zugeleiteten Sauerstoffs. Am Schlusse leitet man nochmals Kohlensäure durch den Apparat, bis das Leuchtgas vollständig verdrängt und verbrannt ist.

δ. Bei Bestimmung des Schwefels in leicht flüchtigen flüssigen Substanzen, wie Schwefelkohlenstoff, wägt man die Substanz in einem kleinen, aus einer 5 bis 6 Mm. weiten Glasröhre dargestellten Apparate, wie solchen Fig. 65 zeigt, und zwar indem man denselben vorher leer und offen, dann gefüllt und an beiden Enden zugeschmolzen wägt. In den hinteren Theil der Verbrennungsröhre bringt man einige etwas eingekeilte Porzellanscherben und schiebt, nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, den einen Schenkel des U-förmigen Röhrchens, welcher dünn ausgezogen sein muss, durch die Bohrung des Stopfens luftdicht ein. Wenn die eingeengte Stelle

Fig. 65.



*) Sauer schreibt dies nicht vor, ich halte es aber für durchaus zweckmässig, weil sonst leicht Producte der trocknen Destillation zum Stopfen *a* gelangen können.

des Verbrennungsrohres glüht, leitet man Sauerstoff durch die Röhre *xx*, schiebt die U-Röhre weiter ein, so dass die Spitze an den Porzellanscherben abbricht, und erwärmt die Flüssigkeit gelinde, so dass sie nur langsam an die glühende Stelle gelangt. Ich halte in diesem und dem vorigen Falle eine Asbestfüllung des Verbrennungsrohres zwischen *d* und *b* für doppelt geboten. Wenn sämmtliche Flüssigkeit aus dem Röhrchen getrieben ist, schiebt man die nach aussen gerichtete Spitze desselben in den Kohlensäure zuführenden Schlauch, bricht in diesem die Spitze ab und leitet dann einen langsamen Kohlensäurestrom durch den Apparat, bis bei *b* keine Verbrennungserscheinung mehr zu beobachten ist.

d. G. Brügelmann verbrennt die Substanz ebenfalls in einem an beiden Enden offenen Verbrennungsrohre, lässt aber die Verbrennungsproducte durch eine kurze Schicht von gekörntem Aetzkalk oder von gekörntem reinem Natronkalk *) (aus 4 Thln. reinem Kalk und 1 Thl. reinem Natronhydrat bestehend) absorbiren.

Auf die Beschaffenheit des Kalkes kommt viel an. Zuweilen kann man den im Handel vorkommenden gebrannten Marmorkalk ohne Weiteres verwenden, namentlich wenn man die geringe Menge Schwefelsäure, welche er enthält, bestimmt und in Rechnung bringt. In den meisten Fällen aber wird man es vorziehen müssen, sich den erforderlichen Kalk eigens darzustellen. Man löscht zu dem Behufe gebrannten Marmorkalk mit Wasser und fügt dann so viel reine Salpetersäure zu, dass ein Theil des Kalks ungelöst und somit die Reaction alkalisch bleibt. Man dampft ohne abzufiltriren über freiem Feuer ein, bis der Siedepunkt auf 140° C. gestiegen ist. Die kochende Lösung zeigt alsdann eine Haut von ausgeschiedenem salpetersaurem Kalk. Man mischt sie in einem Becherglase mit 2 Raumtheilen einer Mischung von 2 Vol. absolutem Alkohol und 1 Vol. Aether durch Umrühren innig und lässt dann das Ganze in einer verschlossenen Flasche 12 Stunden absitzen. Die reine Lösung des salpetersauren Kalks befreit man in einer Porzellanschale durch vorsichtiges Abdampfen zunächst von Aether und Alkohol und verdampft dann unter Umrühren zur völligen Trockne. Der so erhaltene salpetersaure Kalk wird in einem gut schliessenden Glase aufbewahrt. Man bringt jetzt einen Theil desselben in einen innen nicht glasirten Porzellankolben und erhitzt diesen in einem passenden Ofen zum Glühen. Sobald der salpetersaure Kalk zersetzt ist und die Gasentwickelung aufgehört hat, bringt man in den Kolben eine neue Quantität Kalknitrat und fährt so fort, bis derselbe mit Aetzkalk gefüllt ist. Man zerschlägt den Kolben alsdann, trennt den Kalk von den Porzellanscherben und zerstösst ihn in sehr kleinen Portionen in einem Porzellanmörser, bis die grössten Körner etwa noch 5 Mm. Durchmesser haben.

---

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 16, Heft 1.

Endlich entfernt man das feine Pulver durch ein Sieb mit 1 Mm. weiten Oeffnungen. In gleicher Weise wird auch käuflicher Marmorkalk, welcher direct gebraucht werden soll, gekörnt.

Die Ausführung der Methode gestaltet sich etwas verschieden je nach der Art der Substanz.

α. Feste Substanzen aller Art, sowie flüssige nicht flüchtige Verbindungen. Man bedient sich eines etwa 50 Cm. langen, 12 Mm. weiten Verbrennungsrohres. In das vom Sauerstoffgasometer abgewandte Ende schiebt man zunächst ein zusammengerolltes, gut schliessendes Platinblech, so dass 2 Cm. des Rohres leer bleiben, füllt dann 10 Cm. des gekörnten Aetzkalks oder Natronkalks ein, klopft die Röhre auf, so dass sich die Kalkschicht zusammensetzt, reinigt die Röhre von Kalk und gibt der Kalkschicht festen Halt durch ein zweites zusammengerolltes Platinblech oder — bei phosphorhaltigen Substanzen — durch eine 5 Cm. lange Schicht kleiner Glasstücke. Nun folgt — bei Substanzen, deren Flüchtigkeit oder Natur Bildung explosiver Gasgemenge möglich erscheinen lassen — eine 15 bis 20 Cm. lange Schicht ausgeglühten Asbestes, dann die Substanz in Stücken (z. B. bei Pflanzenstoffen) oder in einem Schiffchen. Die letzten 15 Cm. der Röhre bleiben leer. Man legt die Röhre so in den Ofen, dass sie daraus nach dem Sauerstoffgasometer hin 3 Cm. hervorragt und sorgt, dass die Eisenblechrinne, in welche die Röhre zu liegen kommt, nur unter dem Theil der Röhre sich befindet, in welchem der Kalk, die Platinblechrolle (oder die Glasstückchen) und 1 Cm. von der Asbestschicht sich befinden. Ist die Substanz bereits in das Rohr eingeführt, hat man also mit grösseren Substanzmengen, z. B. Pflanzentheilen, zu thun, für deren Aufnahme ein Schiffchen nicht genügt, so stellt man jetzt die Verbindung mit dem Sauerstoff zuführenden Glasrohre, dessen Mündung nur 0,5 Mm. weit ist, her und regulirt den Sauerstoffstrom so, dass derselbe immer vorwaltet, weil sonst nicht aller Schwefel in Form von schwefelsaurem Kalk erhalten wird. In der Regel ist die Stärke des Sauerstoffstromes dann richtig, wenn in der Minute etwa 100 CC. durch die Röhre streichen. Man erhitzt nun die vorderen 5 Cm. der Kalkschicht zum Glühen, dann auch langsam die anderen 5 Cm. und endlich auch vorsichtig die Substanz in gleich anzugebender Art. — Soll dagegen die Substanz im Schiffchen verbrannt werden, so erhitzt man erst die ganze Kalkschicht, die Glasstückchen oder das sie ersetzende Platinblech und 1 Cm. der Asbestschicht zum Glühen, setzt dann den Sauerstoffstrom in Gang, nimmt den hinteren Stopfen ab, schiebt das Schiffchen ein und schliesst die Röhre rasch wieder.

Die Verbrennung der Substanz wird durch vorsichtiges Erhitzen eingeleitet und in der Weise weiter und zu Ende geführt, dass der Sauerstoff stets vorwaltet, was von Zeit zu Zeit mittelst eines glimmenden Spanes am Ausgangsende des Rohres zu constatiren ist *). Man sorge wäh-

*) Bei Substanzen, deren Zersetzungsproducte Explosionen befürchten lassen, erhitzt man anfangs im Luftstrom, so dass die Zersetzungsproducte in die Asbestschicht ge-

rend der ganzen Verbrennung stets dafür, dass die Kalkschicht wo möglich ganz weiss bleibt, und führe somit der Substanz, sobald ein Verglimmen derselben beginnt (Verbrennung mit Flamme ist zu vermeiden), von aussen keine Wärme mehr zu, bis das Verglimmen wieder aufhört. Etwaige Unregelmässigkeiten in der Verbrennung lassen sich durch zeitweise Verlangsamung des Sauerstoffstromes ausgleichen. — Man erhitzt schliesslich auch den ganzen Rest der Röhre langsam von hinten nach vorn fortschreitend zum Glühen. Sobald dies bewirkt, alle Kohle verbrannt und der Sauerstoff am Ausgangsende deutlich nachzuweisen ist, beendigt man die Operation. — Hatte man die Substanz durch eine Asbestschicht und Glasstücke oder ein Platinblech vom Kalke getrennt, so sprengt man da, wo sich die Glasstückchen oder das Platinblech und die Asbestschicht berühren, die Röhre mittelst einiger Tropfen kalten Wassers, welche man auf die noch heisse Röhre bringt, ab, — hatte man dagegen eine Asbestschicht nicht angewendet, so wird das ganze Rohr weiter behandelt.

Man beginnt damit, das Rohr oder Rohrstück äusserlich zu reinigen, zieht das Platinblech am Ausgangsende des Rohres heraus und entleert dann die 2 ihm zunächst gelegenen Centimeter Kalk in ein kleines Becherglas, um sie — nach dem Auflösen in reiner verdünnter Salzsäure — auf Gehalt an Schwefelsäure zu prüfen. Enthalten sie solche, so ist der Versuch zu verwerfen. Erweisen sie sich dagegen frei davon, so bringt man alles noch im Rohre oder Rohrstücke Befindliche (mit Ausnahme des Platinblechs und Schiffchens, welche man im Rohre ausspülen kann) in ein Becherglas, behandelt mit Wasser und Salzsäure (nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Brom), filtrirt und bestimmt in der Lösung die Schwefelsäure nach §. 132. 1. —

β. Flüssige flüchtige Verbindungen werden in einem kleinen dünnwandigen Glaskügelchen mit langem, feinem Halse (§. 180) abgewogen. Die Gesammtlänge desselben betrage 8 Cm. Nach dem Eintreten der Substanz schmelzt man die Spitze des Röhrchens zu. Das Verbrennungsrohr wird wie in *α.* beschickt, die Asbestschicht sei 20 Cm. lang. Nachdem dieselbe eingeführt, verengt man die Glasröhre vor der Lampe dicht hinter der Asbestschicht. Wenn die Kalkschicht, der das Platinblech oder die Glasstückchen und 1 Cm. der Asbestschicht enthaltende Theil des Rohres glüht, schiebt man das verschlossene Kügelchen — die Spitze nach der Verengerung des Rohres gerichtet — ein. Man verschliesst alsdann die Röhre hinten mit dem in der Bohrung gut gefetteten Kautschukstopfen, welcher das im Glase starke Sauerstoff zuführende Glasrohr trägt, setzt den Sauerstoffstrom in Gang und schiebt alsdann die Sauerstoff zuführende, vorn rund abgeschmolzene und auf 0,5 Mm. verengte Glasröhre vorwärts, so dass die Spitze des Kügelchens abbricht. Man schiebt nun das Kügelchen vor, bis es noch 4 Cm. von der verengten

langen und ersetzt dann den Luftstrom durch den Sauerstoffstrom (Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. Heft 1).

Stelle entfernt ist, die Sauerstoff zuführende Röhre aber schiebt man wieder bis in ihre ursprüngliche Lage zurück, so dass sie nur einige Millimeter aus dem Stopfen herausragt. Das Erhitzen des Kügelchens muss mit grosser Vorsicht und entsprechend dem Flüchtigkeitsgrad der Substanz ganz allmählich stattfinden. Sobald alle Flüssigkeit aus dem Glaskügelchen ausgetreten ist, zerdrückt man das Kügelchen durch Einschieben des Sauerstoff zuleitenden Rohres, schiebt dies wieder zurück, erhitzt schliesslich die ganze Röhre von hinten nach vorn langsam zum Glühen und beendigt die Analyse wie bei α.

γ. Schwefelbestimmung im Leuchtgase. Das Verbrennungsrohr richtet man her wie in α. angegeben. Die Asbestschicht betrage 20 Cm. — Das hintere Ende des Verbrennungrohres wird mit einem zwei Glasröhrchen mit engen Oeffnungen tragenden Kautschukstopfen verschlossen. Die Röhrchen ragen innen nur wenig über den Stopfen hervor. Nachdem der vordere Theil des Rohres erhitzt ist, lässt man durch das eine Röhrchen Sauerstoff eintreten und zwar 110 bis 120 CC. in der Minute, dann auch vorsichtig das Leuchtgas, welches in einem Glasballon von bekanntem Inhalte aufgesammelt worden ist, oder dessen Menge mittelst einer Gasuhr bestimmt wird. Beim Zuführen des Leuchtgases sind längere Schläuche zu vermeiden. Das Zuströmen der Gase muss so regulirt werden, dass stets der Sauerstoff im Ueberschuss ist. Sollte sich am Ausgangsende des Rohres ein Flämmchen zeigen, so ist sofort der Leuchtgaszutritt zu beschränken. Die Verbrennung vollzieht sich am Beginn der erhitzten Stelle des Rohres und nur bei zu raschem Operiren in der Asbestschicht. Man verwendet etwa 10 Liter Leuchtgas, und es lassen sich diese während $1^1/_2$ bis 2 Stunden gut verbrennen. Zuletzt erhitzt man die ganze Asbestschicht zum Glühen und beendet den Versuch, sobald am Ausgangsende der Sauerstoff sich deutlich nachweisen lässt. Die weitere Behandlung ist wie bei α. — Die Originalabhandlung enthält alle Details in Betreff der Art wie das Gas gemessen wird etc.

6. *Methode zur Bestimmung des Schwefels in Mineralkohlen und Coaks.*

Eschka*) empfiehlt hierzu die folgende relativ einfache Methode. Etwa 1 Grm. der möglichst fein zerriebenen Substanz wird mit 1 Grm. gebrannter Magnesia und 0,5 Grm. wasserfreiem kohlensaurem Natron in einem Platintiegel mittelst eines Glasstäbchens innig gemischt. Man erhitzt alsdann den unbedeckten, schief liegenden Tiegel in der Art über einer Weingeistlampe, dass nur die untere Hälfte desselben ins Glühen kommt. Um die Verbrennung, welche je nach der Natur der Substanz $^3/_4$ bis 1 Stunde dauert, zu befördern, rührt man das Gemenge mittelst eines Platindrahtes öfters um. Nachdem die Kohle verbrannt und die graue Farbe in eine gelbliche oder bräunliche übergegangen, mischt man

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 344.

dem Gemenge 0,5 bis 1 Grm. fein zerriebenes entwässertes salpetersaures Ammon im Tiegel innig bei und glüht neuerdings und zwar bei aufgelegtem Deckel 5 bis 10 Minuten lang. Hierdurch wird die Ueberführung von schwefligsauren Salzen, welche anfangs neben schwefelsauren entstanden sein können, sicher bewirkt.

Man bringt nun das Gemenge, welches seine Pulverform behalten hat, in ein Becherglas, spült den Tiegel mit Wasser in dieses aus, erwärmt das Ganze, dessen Volum 150 CC. betragen mag, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 132. 1.). — Wenn die gebrannte Magnesia oder das kohlensaure Natron geringe Mengen von Sulfaten enthalten, so ist es erforderlich, diese zu bestimmen und in Abzug zu bringen. — Das Glühen mit salpetersaurem Ammon kann dadurch ersetzt werden, dass man das erst erhaltene Glühproduct in Brom-Salzsäure löst.

Man erhält bei dieser Probe, wie auch bei allen früher angegebenen, den gesammten Schwefel der Kohlen, d. h. auch den etwa in Form von schwefelsaurem Kalk enthaltenen, als schwefelsauren Baryt. Will man nun nur den nicht in Form von schwefelsaurem Kalk vorhandenen Schwefel bestimmen, so muss man Gyps enthaltende Kohlen zunächst dadurch davon befreien, dass man die fein gepulverte Probe etwa 24 Stunden hindurch mit Wasser kocht, in welchem eine ihrem Gewicht gleiche Menge kohlensaures Natron aufgelöst ist. Dadurch wird der schwefelsaure Kalk zersetzt, während das Schwefeleisen nicht angegriffen wird. Man filtrirt ab, wäscht mit siedendem Wasser aus und verwendet den Rückstand zur Schwefelbestimmung. Die dem schwefelsauren Kalk entzogene Schwefelsäure kann in dem Filtrat bestimmt werden (Fr. Crace Calvert *).

II. Methoden auf nassem Wege.

1. Nach Beudant, Daguin und Rivot **) lässt sich der Schwefel in vielen organischen Substanzen leicht bestimmen, indem man sie mit reiner Kalilauge erhitzt, 2 Volumina Wasser zusetzt und Chlor einleitet. Nach geschehener Oxydation fällt man die angesäuerte, durch Erhitzen von Chlorüberschuss befreite und filtrirte Lösung mit Chlorbaryum. Herr C. J. Merz hat in meinem Laboratorium diese Methode und daneben die in I. 1. beschriebene Liebig'sche bei der Analyse feiner Hornspäne angewandt. Sie erwies sich dabei als bequem und genau ***).

2. Nach Carius. Derselbe hat die Bestimmung des Schwefels (Phosphors, Chlors, Broms, Jods, Arsens und anderer Metalle) zum Gegen-

---

*) Chem. News 24. 76. — Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 331.

**) Compt. rend. 1853. 835. — Journ. f. prakt. Chem. 61. 135.

***) Nach der Liebig'schen Methode wurde in zwei Versuchen gefunden in 100 Thln. bei 100° C. getrockneten Horns 3,37 und 3,345 Proc., nach der von Beudant, Daguin und Rivot 3,31 und 3,33.

stande wiederholter, sehr sorgfältiger und umfassender Untersuchungen gemacht. Wir verdanken denselben die folgende in geschickter Hand nicht schwierige Methode zur Bestimmung des Schwefels, welche dadurch charakterisirt ist, dass die Oxydation der Substanz im zugeschmolzenen Glasrohre durch eine saure vergasbare Flüssigkeit bewirkt wird. — Die sehr zahlreichen Beleganalysen lassen in Betreff der Genauigkeit nichts zu wünschen übrig.

Als Carius seine Methode zuerst veröffentlichte *), empfahl er als Oxydationsmittel Salpetersäure von 25 bis 60 Proc. Da aber dadurch manche Schwefelverbindungen, vorzüglich die Sulfonsäuren, nicht oder schwer vollkommen oxydirt werden, so liess er anfangs deren Lösung in Salpetersäure mit kohlensaurem Natron neutralisiren und mit überschüssigem kohlensaurem Natron schmelzen, später **) empfahl er zur Oxydation solcher schwer oxydirbarer Schwefelverbindungen saures chromsaures Kali und Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht, bis er endlich in seiner letzten Veröffentlichung ***) bei Salpetersäurehydrat von 1,5 specif. Gew. stehen blieb, welches bei 200 bis 320° C. einwirkend alle Körper vollständig oxydirt. Bei dieser Temperatur erleidet dasselbe schon für sich eine weitgehende Zersetzung in Sauerstoff, Wasser und Salpetrigsäureanhydrid. Um die vollständige Oxydation einer Substanz zu bewirken, genügt es, wenn man 1,5 bis 2 mal so viel Salpetersäurehydrat anwendet als der Rechnung nach erforderlich ist; jeder grössere Ueberschuss von Salpetersäurehydrat wirkt nicht vortheilhaft, sondern nur nachtheilig. Auf 0,24 Grm. Methylmercaptan z. B., einer der am meisten Sauerstoff erfordernden Substanzen, sind somit nur 3,3 bis höchstens 4,4 Grm. Salpetersäurehydrat anzuwenden.

Die verschiedenen organischen Substanzen werden durch Salpetersäurehydrat verschieden leicht oxydirt, so genügt bei manchen ein einstündiges Erhitzen auf höchstens 150 bis 200° C., bei anderen — z. B. denen der aromatischen Körperclasse — erst ein 1 bis 2 stündiges auf 250 bis 260°, während die schwer oxydirbaren Sulfonsäuren und deren Derivate erst bei mehrstündigem Erhitzen auf 250 bis 260°, aber schon bei kurzem Erhitzen auf 300°, vollständig oxydirt werden.

Bei der Ausführung des Versuches sind gewisse Regeln sorgfältig zu beachten.

Das Versuchsrohr wird hergestellt aus einem gewöhnlichen Verbrennungsrohr von 13 Mm. innerer Weite, 45 bis 50 Cm. Länge. Die Wandstärke beträgt 1,5 bis 2 Mm. Um die Versuche ohne Gefahr einer Explosion anstellen zu können, darf das Verhältniss von 4 Grm. Salpetersäurehydrat auf 50 CC. Röhreninhalt unter keinen Umständen überschritten werden.

Das Abwägen der Substanz geschieht in einem Röhrchen, wie es Fig. 66 in natürlicher Grösse darstellt.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 116. 11.

**) Annal. d. Chem. 136, 129, — Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 451.

***) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 3. 697, — Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 103.

Die Salpetersäure wird in der aus der obigen Betrachtung sich ergebenden Menge abgewogen, in das die kleine Röhre mit der Substanz schon enthaltende Versuchsrohr eingebracht und dieses aufs Beste zugeschmolzen und in eine dickwandige Capillarröhre ausgezogen.

Das Erhitzen muss sich — nach Höhe der Temperatur und Dauer — der Art der Substanz anpassen. Die Anhaltspunkte zur Beurtheilung ergeben sich aus dem oben Gesagten. Länger als $1^1/_2$ Stunden braucht man in der Regel nicht zu erhitzen, wenn man die erste halbe Stunde, welche zur Erreichung der Temperatur erforderlich ist, nicht mitrechnet.

Fig. 66.



Das Erhitzen der Röhren geschieht in dem in Fig. 67 a. f. S. dargestellten Luftbade von Eisenblech. Die Glasröhren werden in die eisernen Röhren eingeschoben. Letztere werden vorn nur lose verschlossen und so gegen die Wand eines Arbeitsraumes, besser gegen die eines übergedeckten Holzkastens, gerichtet, dass bei einer etwaigen Explosion kein Schaden entsteht.

Man erhitzt nach dem Erkalten die ausgezogene Spitze des Rohres vorsichtig, um alle in derselben enthaltene Flüssigkeit zurückzutreiben, dann bringt man die äusserste Spitze zum Glühen. Sie bläht sich auf und die Gase entweichen. Bleibt irgend ein Zweifel, ob die Oxydation vollständig war, so schmelzt man, sobald die Gase entwichen, die Spitze wieder zu und erhitzt nochmals. Diese Operation empfiehlt sich auch dann, wenn man bei schwer oxydablen Substanzen bis auf 300° erhitzen will und die Beschaffenheit des Rohres bezweifeln lässt, dass das Rohr beim Erhitzen in einem Acte den Druck aushalten werde.

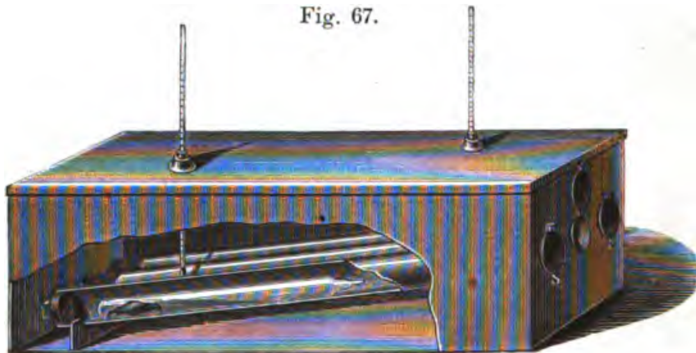
Man spült schliesslich die saure Flüssigkeit aus dem Rohre, verdünnt und bestimmt die Schwefelsäure nach §. 132. 1. — Külz*) empfiehlt (bei Gelegenheit der Bestimmung des Schwefels in der Galle) den entleerten Röhreninhalt erst zur Zersetzung der Salpetersäure mit concentrirter Salzsäure wiederholt abzudampfen, dann mit Wasser aufzunehmen, zu filtriren und im Filtrat die Schwefelsäure durch Chlorbaryum zu fällen.

3. Nach A. H. Pearson **). Man übergiesst die abgewogene Substanz in einer Porzellanschale mit reiner Salpetersäure von 39° B. = 1,36 specif. Gew., setzt chlorsaures Kali zu und erwärmt gelinde, nachdem man die Schale mit einem passenden und gut anschliessenden Glastrichter bedeckt hat, dessen Hals in rechtem Winkel umgebogen ist. Man setzt nach und nach neue Quantitäten chlorsauren Kalis zu und fährt mit dem Erwärmen bis zu beendigter Oxydation fort. Die erforderliche Menge

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 353.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 271.

des chlorsauren Kalis und die Dauer der Einwirkung richtet sich nach der Natur der Substanz. Zur vollständigen Oxydation von 1 Grm.

Fig. 67.



Rhodankalium sind nur 5 bis 10 Minuten, dagegen zur Oxydation von 1 Grm. Schwefel $^3/_4$ bis 1 Stunde erforderlich. In der erhaltenen Lösung bestimmt man schliesslich die Schwefelsäure nach §. 132. 1. — Die Methode eignet sich natürlich nicht zur Oxydation flüchtiger Schwefelverbindungen.

Schwefel enthaltende Substanzen, welche beim Verbrennen Asche hinterlassen, können den darin gefundenen Schwefel theilweise in Form von Sulfaten enthalten. Man muss daher den in letzteren enthaltenen Schwefel in einer besonderen Probe bestimmen und von der im Ganzen gefundenen Menge in Abzug bringen. Wie dies bei Mineralkohlen zu bewerkstelligen, habe ich oben (S. 85) bereits angeführt, bei anderen Substanzen gelangt man in der Regel zum Ziele, wenn man dieselben mit Salzsäure kocht, hierdurch die Sulfate löst und in der Lösung die Schwefelsäure nach §. 132. 1. bestimmt.

D. Bestimmung des Phosphors in organischen Verbindungen.

§. 189.

Die Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen wird in ähnlicher Art ausgeführt wie die Bestimmung des Schwefels darin, d. h. man oxydirt die organische Substanz auf trocknem oder nassem Wege und bestimmt in der erhaltenen Lösung die Phosphorsäure.

Zur Oxydation eignen sich namentlich die in §. 188. I. 1. 2. 4. und 5. d. sowie die in II. 2. angeführten Methoden.

Aus der erhaltenen phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit fällt man je nach Umständen die Phosphorsäure entweder geradezu mittelst Chlormagnesium-Chlorammonium und Ammoniak als phosphorsaure Ammon-Magnesia, oder zunächst — nach Austreibung etwa vorhandener Chlorwasserstoffsäure durch Abdampfen mit Salpetersäure — mit Molybdänsäurelösung (§. 134. b. α. und β.).

Durch Einäschern und Bestimmen des Phosphorsäuregehaltes der Asche lässt sich der Phosphorgehalt einer organischen Substanz nicht bestimmen. Vitellin, das, mit Salpetersäure oxydirt, 3 Proc. Phosphorsäure liefert, hinterlässt kaum 0,3 Proc. Asche (v. Baumhauer).

Enthält eine Substanz neben Phosphor in organischer Verbindung Phosphate, so behandelt man eine besondere Probe in Siedhitze mit Salzsäure, filtrirt wenn nöthig und bestimmt in der Lösung den in Form von Phosphaten enthaltenen Phosphor. Seine Menge ist alsdann von der Gesammtmenge abzuziehen, um den in nicht oxydirtem Zustand vorhandenen Phosphor zu finden.

E. Analyse von Chlor, Brom oder Jod enthaltenden organischen Substanzen.

§. 190.

Beim Verbrennen chlorhaltiger organischer Substanzen mit Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorür, welches sich bei einer auf gewöhnliche Weise angestellten Verbrennung in der Chlorcalciumröhre condensiren und so die Wasserbestimmung fehlerhaft machen würde. — Man beugt diesem und jedem anderen Fehler durch die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd vor, indem man genau nach §. 176 verfährt. Das Chlor wird alsdann in Chlorblei verwandelt und als solches in der Röhre zurückgehalten.

Verbrennt man mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome, so wird das Kupferchlorür durch den Sauerstoff in Kupferoxyd und freies Chlor zerlegt, welches letztere theils im Chlorcalciumrohre, theils im Kaliapparate zurückgehalten wird. — Städeler*) hat zur Vermeidung dieses Fehlers vorgeschlagen, den vorderen Theil der Röhre mit blanken, während der Verbrennung gelinde glühend zu erhaltenden Kupferdrehspänen zu füllen, damit diese das Chlor zurückhalten. Der Sauerstoffstrom ist zu unterbrechen, sobald die Drehspäne sich zu oxydiren beginnen. — Nach A. Völker vermeidet man die genannte Chlorentwickelung leicht, wenn man dem Kupferoxyd $^1/_5$ Bleioxyd beimengt. — Kekulé räth in den vorderen Theil der Röhre einige Stücke geschmolzenen chromsauren Bleioxyds zu legen.

K. Kraut**) empfiehlt das Städeler'sche Verfahren dahin abzuändern, dass man in den vordersten Theil der Röhre noch ein etwa 15 Cm.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 69. 335.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 242.

langes zusammengerolltes Silberblech schiebt. Man kann alsdann das Ueberleiten von Sauerstoff ohne alles Bedenken fortsetzen, bis Sauerstoff aus dem Kaliapparat entweicht. Das so modificirte Verfahren eignet sich ebenso für Brom und Jod, wie für Chlor enthaltende Substanzen. Bei bloss jodhaltigen ist die Anwendung des Kupfers neben dem Silberblech überflüssig. Letzteres bedarf erst nach wiederholtem Gebrauch einer Ausglühung im Wasserstoffstrom.

Gorup-Besanez*) erhielt beim Verbrennen des Dibromtyrosins mit chromsaurem Bleioxyd, mit einem Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit chromsaurem Kali, wie mit Kupferoxyd und Sauerstoff zu niedrige Resultate für den Kohlenstoff, weil das anfangs gebildete schmelzende Brommetall unverbrannte Kohle einschloss und sie der Verbrennung entzog. — Richtige Resultate in Betreff des Kohlenstoffs erhielt er aber, als er in die zu einer langen Bajonnetspitze ausgezogene Verbrennungsröhre zuerst eine etwa 9 Cm. lange Schicht Kupferoxyd, dann einen Asbestpfropfen, hierauf ein Gemisch der feingepulverten Substanz mit etwa der gleichen Gewichtsmenge scharf getrockneten Bleioxyds in einem Porzellanschiffchen, abermals einen Asbestpfropfen, gekörntes Kupferoxyd, dann chromsaures Bleioxyd oder metallisches Kupfer brachte. Er erhitzte zuerst die vorderen, hernach die hinteren Schichten zum Glühen und erwärmte dann die Stelle, wo das Porzellanschiffchen lag, sehr vorsichtig und allmählich. Alles Verbrennliche destillirte bei dieser Art der Behandlung ab, gelangte dampfförmig in die Kupferoxydschicht und wurde hier verbrannt. In dem Schiffchen blieb nur ein Gemenge von Bromblei und Bleioxyd. Er beendigte die Verbrennung mit Sauerstoff und trug Sorge, das Schiffchen nicht zu stark zu erhitzen. — Schiebt man bei diesem Verfahren in den vordersten Theil der Röhre noch ein Silberblech, so wird auch der Wasserstoff richtig erhalten.

Was die Bestimmung der Halogene selbst anbetrifft, so geschieht dieselbe in der Regel nach einer der folgenden Methoden.

I. Methoden auf trocknem Wege.

1. *Glühen mit Kalk oder Natronkalk.*

Da man durch Brennen von Marmor leicht chlorfreien Kalk erhalten kann, so wendet man vorzugsweise diese Base zur Zersetzung von Chlor, Brom oder Jod enthaltenden organischen Substanzen an. Jedenfalls ist der gebrannte Kalk zunächst auf etwaigen Gehalt an Chlor zu prüfen. Finden sich Spuren, so bestimmt man solche in einer Probe, arbeitet mit gewogenen Mengen und bringt das im Kalk schon enthaltene Chlor später in Abzug**). Man bringt in eine etwa 40 Centimeter lange, hinten

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 438.

**) Besondere Methoden zur Darstellung von reinem, d. h. weder Chlorcalcium noch

rund zugeschmolzene Verbrennungsröhre zuerst eine 6 Cm. lange Schicht Kalk, dann die Substanz, fügt wieder eine 6 Cm. lange Kalklage zu, mischt mit dem Mischdrahte, füllt die Röhre mit Kalk fast voll, klopft einen Canal und erhitzt wie gewöhnlich. Flüchtige Flüssigkeiten bringt man in kleinen Glaskugeln in die Röhre. Nach beendigter Zersetzung bringt man den Kalk mit Wasser zusammen, fügt verdünnte Salpetersäure zu und fällt mit Silberlösung (§. 141). Am Besten verfährt man hierbei in der Weise, dass man nach beendetem Erhitzen das offene Ende des Rohres mit einem Stopfen schliesst und die noch heisse, äusserlich gereinigte Röhre mit dem hinteren Theile zuerst in ein mit destillirtem Wasser zu zwei Drittel gefülltes Becherglas steckt. Sie zerspringt hierbei in viele Stücke und entleert sich ihres Inhaltes. Man fügt nun Salpetersäure zu, bis der Kalk gelöst ist, filtrirt von der ausgeschiedenen Kohle etc. ab und fällt mit Silberlösung. — Da sich beim Glühen sehr stickstoffreicher Verbindungen Cyancalcium bilden kann, so hat man nöthigenfalls eine Trennung des Chlors, Broms oder Jods nach §. 169. 6. vorzunehmen.

Hätte der Kalk kleine Mengen von Schwefelcalcium enthalten, wie dies zuweilen vorkommt (F. Sestini*), so müsste schliesslich eine Trennung des Chlor-, Brom- oder Jodsilbers von Schwefelsilber vorgenommen werden.

Verwendet man statt des Kalks Natronkalk (der natürlich auch chlorfrei oder von bekanntem Chlorgehalt sein muss), so erreicht man den Vortheil, dass alle Kohle zu Kohlensäure oxydirt wird und dass sich Cyanmetalle nicht bilden**).

Verfährt man in dieser Weise bei Jod enthaltenden organischen Substanzen, so muss man vor dem Zusatze des salpetersauren Silberoxydes frei gewordenes Jod durch einige Tropfen einer Lösung von schwefliger Säure in Wasser in Jodwasserstoff überführen.

Classen***) zieht es daher bei jodhaltigen Substanzen vor, nach dem Glühen mit Kalk über die Masse mehrere Stunden hindurch feuchte Kohlensäure zu leiten, dann mit Wasser zu erwärmen, abzufiltriren und aus dem Filtrate nach vorsichtigem Neutralisiren mit Salpetersäure das Jod als Jodsilber zu fällen.

In Substanzen von saurem Charakter (z. B. der Chlorspiroylsäure) lassen sich die Halogene häufig auf einfachere Weise bestimmen. Man braucht sie nämlich nur in einem Ueberschusse von verdünnter Kalilauge zu lösen, die Lösung zu verdampfen und den Rückstand gelinde zu glühen, um alles Chlor, Brom oder Jod in lösliche Haloidsalze überzuführen (Löwig).

---

auch Schwefelcalcium enthaltendem Kalk haben F. Sestini (Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 51) u. Brügelmann (daselbst 15. 5) angegeben.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 51.

**) Handb. der anal. Chem. von H. Rose, 6. Aufl. von R. Finkener II. 735.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 202.

2. *Glühen mit Eisenoxyd und Eisen* nach E. Kopp*).

Man bedient sich hierzu einer etwa 60 Cm. langen und 5 bis 6 Mm. weiten Glasröhre, welche an einem Ende zugeschmolzen ist. Die organische Substanz wird zur leichteren Regulirung der Zersetzung mit reinem, durch Glühen von reinem Eisenvitriol an der Luft dargestelltem Eisenoxyd innig gemischt und zuerst in die Röhre gebracht. Die Schicht sei locker und von 12 bis 18 Cm. Länge. Nachdem man mit etwas Eisenoxyd nachgespült hat, schiebt man mehrere enggewundene Spiralen von ziemlich feinem Eisendraht ein. Die Länge dieser Schicht betrage 20 bis 25 Cm. Den Rest der Röhre füllt man mit porösen Krusten von entwässertem reinem kohlensaurem Natron, wie man sie durch mässiges Erhitzen des krystallisirten Salzes in einer Platinschale leicht erhält.

Man erhitzt nun erst den Theil der Röhre, welcher die Eisenspiralen enthält, zum Glühen und erhitzt sodann auch den die Mischung enthaltenden Theil von vorn nach hinten bis zum zugeschmolzenen Ende. Die organische Substanz wird vollständig zersetzt. Die Halogene werden im Wesentlichen als Eisen- Chlorür, -Bromür oder -Jodür erhalten, etwa verdampfende kleine Mengen dieser Eisenverbindungen werden von dem kohlensauren Natron unter vollständiger Bindung der Halogene zersetzt. Nach dem Erkalten wird die Röhre gereinigt, in Stücke zerschnitten und das Ganze mit Wasser längere Zeit gekocht. Die Verbindungen des Eisens mit den Halogenen werden hierbei vom kohlensauren Natron zersetzt. Man filtrirt, wäscht aus, säuert mit Salpetersäure vorsichtig an und fällt mit salpetersaurem Silberoxyd.

3. *Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom.*

α. C. M. Warren**) wendet sein Verfahren der Elementaranalyse, welches bei Gelegenheit der Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen (§. 188. I. 5. a.) bereits besprochen worden ist, und auf welches ich im §.192 (S. 109) noch zurückkommen werde, auch zur Bestimmung des Chlors in organischen Substanzen an. Das Verfahren ist das a. a. O. beschriebene. Das beim Verbrennen der Substanz im Sauerstoffstrom entbundene Chlor wird durch im vorderen Theil des Verbrennungsrohres enthaltenes braunes Kupferoxyd (durch Fällen einer Kupfersalzlösung mit Kalilauge und Ausglühen über einer Gaslampe erhalten), welches zwischen Asbest geschichtet ist, absorbirt. Soll in derselben Substanzmenge der Kohlenstoff und Wasserstoff gleichzeitig mit dem Chlor bestimmt werden, so muss der vordere Theil des Rohres, welcher das Kupferoxyd enthält, so erhitzt werden, dass von diesem zwar noch alles Chlor aber

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 107.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 174.

keine Kohlensäure und kein Wasser zurückgehalten wird. Warren bewirkt dies durch ein über diesen Theil geschobenes, durch eine Gaslampe erhitztes Luftbad, dessen Temperatur genau regulirt wird.

Schwer verbrennliche Substanzen, wie Chloroform, bedürfen einer anderen Behandlung, sonst verdichtet sich in dem leeren Raum zwischen der hinteren Asbestfüllung und dem Kupferoxydasbest ein flüssiger, schwer flüchtiger Körper. In solchen Fällen mischt man den Asbest in dem hinteren Theil des Rohres mit Zinkoxyd (etwa 3 Grm.) und bringt auch in den vorderen ein Gemenge von Zinkoxyd (etwa 1 Grm.) und Asbest. Die Temperatur des Luftbades steigere man nicht über 160° C.

Nach der Verbrennung wird das Chlorid mit dem überschüssigen Oxyd mittelst verdünnter Salpetersäure aus dem Asbest ausgezogen und die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd ausgefällt.

Die von Warren mitgetheilten Beleganalysen lieferten durchaus befriedigende Resultate. Ob die Methode auch für bromhaltige Substanzen anwendbar ist, bleibt noch zu entscheiden. Warren hält es für wahrscheinlich.

β. G. Brügelmann's Verfahren zur Bestimmung des Schwefels (und Phosphors) in organischen Substanzen, welches §. 188. I. 5. d. bereits beschrieben wurde, ist — bei Anwendung chlorfreien Kalks — auch zur gleichzeitigen Bestimmung des Chlors (und — bei Ersatz des Kalks durch Natronkalk — auch des Broms und Jods) sehr geeignet. Nach Beendigung der Verbrennung und nachdem man die vordersten 2 Cm. der Kalk- oder Natronkalkschicht geprüft hat, ob sie chlorfrei sind, löst man die Hauptmenge des Kalks in ganz verdünnter Salpetersäure, welche zunächst zum Ausspülen des Rohres gedient hat, digerirt mit der verdünnten Säure auch die durch das entstandene geschmolzene Chlorcalcium angegriffenen Theile des Rohres längere Zeit, filtrirt und fällt die Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd.

Die von Brügelmann mitgetheilten Beleganalysen gaben sehr befriedigende Resultate. Da die Zersetzung der Substanz ganz wie bei Warren durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bewirkt wird, ergibt sich, dass bei der Analyse schwer verbrennlicher Chlorverbindungen, z. B. Chloroform, eine ähnliche Modification nothwendig wird, wie solche in *α.* beschrieben worden ist.

II. Methoden auf nassem Wege.

1. *Methode von Carius**).

Ebenso wie die Methode der Schwefelbestimmung, so hat Carius auch die der Bestimmung des Chlors, Broms und Jods in organischen Substanzen, welche wie jene auf der Oxydation durch Salpetersäure in

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 240. — 4. 451. — 10. 103.

zugeschmolzenen Röhren beruht, allmählich immer mehr verbessert. Das vollkommenste Verfahren beruht eben so wie bei der Schwefelbestimmung in organischen Substanzen, welche §. 188. II. 2. beschrieben ist, auf der Anwendung von Salpetersäure von 1,5 specif. Gew. Die Mitanwendung von saurem chromsaurem Kali, welche Carius früher empfohlen hat, ist dann nicht erforderlich. — Die Ausführung ist ganz so wie bei der Schwefelbestimmung mit der einzigen Ausnahme, dass in die zuzuschmelzende Glasröhre ausser der abgewogenen Substanz und 4 Grm. Salpetersäure noch salpetersaures Silberoxyd in kleinem Ueberschusse kommt. Alles Chlor, Brom oder Jod der organischen Substanz wird als Chlorsilber etc. abgeschieden. Brom- oder Jodsäure können sich neben der gleichzeitig auftretenden salpetrigen Säure, die jene reduciren würde, nicht bilden. Die Zersetzung der organischen Substanzen findet bei Gegenwart von salpetersaurem Silberoxyd ausserordentlich leicht statt, bei den meisten Körpern theilweise sogar schon in der Kälte. Bei den Verbindungen der aromatischen Reihen ist die völlige Abscheidung der Halogene schwieriger, aber Erhitzung auf 250 bis 260° C. genügt immer zu vollständiger Zersetzung. — Der Niederschlag von Chlor-, Brom- oder Jodsilber wird abfiltrirt und gewogen. Vor dem Abfiltriren räth Carius den grössten Theil der freien Salpetersäure mit reinem kohlensaurem Natron zu neutralisiren. Bei jodhaltigen Substanzen ist noch insbesondere zu beachten, dass das Jodsilber mit dem überschüssigen salpetersauren Silberoxyd in dem erhitzten Rohre zu einer gelben Verbindung zusammenschmilzt, die beim Erkalten zu einer undurchsichtigen gelben Masse erstarrt. Es muss diese zur völligen Entfernung des salpetersauren Silberoxyds 1 bis 2 Stunden unter der verdünnten Flüssigkeit erhitzt werden. Das Jodsilber ist dann völlig rein.

Nach Linnemann*) fallen die Bestimmungen des Jods weniger befriedigend aus als die des Chlors und Broms. Die von ihm beobachteten Verluste führt er darauf zurück, dass Jodsilber in der salpetersaures Silberoxyd und Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit etwas löslich sei. Es empfiehlt sich daher keinen zu grossen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, d. h. nur etwa $1^1/_2$ Aequivalent, anzuwenden.

2. In leichter zersetzbaren jod-, brom- oder chlorhaltigen Verbindungen, z. B. in den Substitutionsproducten von Säuren, lässt sich das Halogen auch in der Art bestimmen, dass man die Substanz durch mehrstündiges Zusammenstellen mit Wasser und Natriumamalgam zersetzt und dann — bei Chlor- und Bromverbindungen — die mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit Silberlösung fällt. Bei Jodverbindungen setzt man zuerst zu der noch alkalischen Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd und dann erst, zur Lösung des mit dem Jodsilber ausgeschiedenen Silberoxyds, Salpetersäure (Kekulé**).

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 325.

**) Jahresber. von Kopp und Will 1861. 832.

3. Zur Bestimmung des Jods im jodwasserstoffsauren Aethyltropin wandte K. Kraut*) ein sehr einfaches Verfahren an, welches dabei den Vortheil hat, dass das Material nicht verloren geht. Dasselbe ist von Rich. Maly**) auch zur Bestimmung des extraradicalen Broms in einer durch Einwirkung von Brom auf Thiosinamin erhaltenen Substanz benutzt worden.

Man löst eine genau gewogene Menge reinen Silbers in Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung mit Salzsäure, decantirt durch ein gewogenes Filter, welches die geringen Mengen aufgeschlämmten Chlorsilbers zurückhält, und wäscht aus. Zu dem ausgewaschenen Chlorsilber bringt man die abgewogene Substanz. Nach wenigen Minuten Stehens und Erwärmens ist alles Jod an Silber gebunden, während die Base sich mit Chlorwasserstoffsäure verbunden hat. Man sammelt das Jodchlorsilber auf dem erst benutzten gewogenen Filter und berechnet aus der Gewichtsdifferenz desselben gegenüber der dem abgewogenen salpetersauren Silberoxyd entsprechenden Menge Chlorsilber den Jodgehalt.

Die Methode liefert nur das Jod oder Brom, welches die Stelle des Chlors im Chlorammonium einnimmt (Maly a. a. O.).

4. In Verbindungen organischer Basen mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff lassen sich endlich die Halogene ganz einfach durch Fällung der wässerigen Lösungen mit salpetersaurem Silberoxyd bestimmen.

F. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten.

§. 191.

Bei organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, muss man natürlicher Weise zuerst den Gehalt an letzteren kennen, ehe man zur Kohlenstoff- etc. Bestimmung derselben schreiten kann, indem man ja im anderen Falle die Menge des in der Substanz enthaltenen organischen Körpers nicht kennt, dessen Bestandtheile die Kohlensäure, das Wasser etc. geliefert haben, und demnach nicht im Stande ist, die Quantität des Sauerstoffs aus dem Verluste zu bestimmen.

Sind die zu analysirenden Körper Salze oder ähnliche Verbindungen, so bestimmt man ihre Basen nach den im vierten Abschnitt angegebenen Methoden, — sind hingegen die unorganischen Körper mehr oder weniger als Verunreinigungen zu betrachten, wie z. B. die Asche in den Steinkohlen, so lässt sich die Menge in der Regel durch Verbrennen einer gewogenen Menge der Substanz in einem schief liegenden Platintiegel oder in der Platinschale unter Anwendung eines den Zug befördern-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 167.
**) Daselbst 5. 68.

den Cylinders (s. Aschenanalyse) mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen. — Bleibt die Asche auch so noch kohlehaltig, so mengt man wiederholt reines Quecksilberoxyd zu und glüht bis zu constantem Gewichte. — Substanzen, welche schmelzbare Salze enthalten, lassen sich oft auch durch sehr lange fortgesetztes Glühen und selbst bei Zusatz von Quecksilberoxyd nicht vollständig verbrennen, weil die Kohle von dem geschmolzenen Salze gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Bei diesen erreicht man seinen Zweck am besten, indem man zuerst verkohlt, mit Wasser auslaugt und den Rückstand alsdann einäschert. Die wässerige Lösung muss natürlicher Weise auch verdampft und das Gewicht ihres Rückstandes dem der Asche zugezählt werden.

So einfach, wie es auf den ersten Blick scheinen mag, ist aber die Bestimmung der anorganischen Substanzen in organischen Körpern keineswegs immer, denn oft enthält die Asche nicht einfach die Summe der vorhanden gewesenen anorganischen Körper, weil z. B. die Basen Säuren aufgenommen haben können, die erst bei der Verbrennung entstanden sind, — weil sehr leicht Chlormetalle beim Einäschern verloren gehen (Behaghel v. Adlerskron*) etc. Ich muss daher hier in Betreff des Specielleren der Bestimmung der anorganischen Körper in organischen Substanzen auf den Abschnitt über Aschenanalyse im speciellen Theile verweisen.

Hat man mit Verbindungen zu thun, deren Asche Kali, Natron, Baryt, Kalk oder Strontian enthält, und verbrennt man dieselben mit Kupferoxyd, so bleibt ein Theil der Kohlensäure bei den Basen zurück. Da diese Menge in vielen Fällen nicht constant ist, und die Resultate, auch abgesehen davon, genauer werden, wenn die ganze Quantität des Kohlenstoffs als Kohlensäure ausgetrieben und gewogen wird, so setzt man der Substanz, ehe man sie mit Kupferoxyd mischt, Körper zu, welche in der Hitze die kohlensauren Salze zerlegen, z. B. Antimonoxyd, phosphorsaures Kupferoxyd, Borsäure (Fremy) etc., oder man verbrennt die Substanz nach §. 176 mit chromsaurem Bleioxyd unter Zusatz von $^1/_{10}$ saurem chromsaurem Kali. Diese letztere Methode ist besonders zu empfehlen. Genaue Versuche haben dargethan, dass dabei keine Spur Kohlensäure bei den Basen zurückbleibt.

Wägt man die aschegebende Substanz in einem kleinen Porzellan- oder Platinschiffchen ab und operirt nach der oben §. 178. a. beschriebenen Methode, so lässt sich Asche, Kohlenstoff und Wasserstoff in einer Portion bestimmen. Der erhaltenen Kohlensäure ist die zuzufügen, welche in der Asche enthalten ist; lässt sich diese nicht genau berechnen, so kann man sie mit Boraxglas, durch Zusammenschmelzen mit saurem chromsaurem Kali nach der Methode von Persoz oder auf sonstige Weise bestimmen (§. 139).

Beim Verbrennen quecksilberhaltiger Substanzen lässt sich dem Umstande, dass Quecksilber ins Chlorcalciumrohr gelangt, dadurch vorbeugen,

---

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 390.

dass man in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres eine Schicht metallischen Kupfers (Drehspäne, zusammengerolltes Blech oder Drahtspirale) einschiebt, und den äussersten Theil nicht zu heiss hält.

Substanzen mit metallhaltigen Radicalen, oder solche, welche flüchtige Metalle enthalten, lassen sich besonders gut nach der Carius'schen Methode (S. 86) analysiren. In der entstandenen salpetersauren Lösung bestimmt man die Metalloxyde nach den bekannten Methoden. Enthalten die Körper auch Schwefel, so kann man, sofern die Metalloxyde durch kohlensaures Natron fällbar sind, erst diese mit Hülfe desselben abscheiden, dann im Filtrat die Schwefelsäure bestimmen.

Bei Substanzen, welche gleichzeitig Chlor, Brom oder Jod enthalten, muss man in der von Chlor-, Brom- oder Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit erst das Silber durch Salzsäure ausfällen, dann im Filtrate das in der organischen Substanz enthalten gewesene Metall bestimmen.

Bei quecksilberhaltigen Substanzen lässt sich durch geeignete Abänderung des gewöhnlichen Verfahrens der Elementaranalyse die Bestimmung des Quecksilbers mit der des Kohlenstoffs und Wasserstoffs vereinigen, Frankland und Duppa*). — Arsenhaltige Substanzen lassen sich auch in der für phosphorhaltige angegebenen Weise nach der Brügelmann'schen Methode (S. 82 u. S. 88) analysiren**).

Anhang zu §. 174 bis 191.

§. 192.

In diesem Anhange bespreche ich unter A. diejenigen Methoden, welche eine directe Bestimmung des Sauerstoffs bezwecken, sei es neben der Bestimmung der anderen Elemente, sei es allein, — unter B. aber einige sonstige Methoden der Elementaranalyse organischer Substanzen, welche von den gewöhnlichen im Principe oder Apparate wesentlich abweichen.

A. Methoden, welche nur oder zugleich eine directe Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen bezwecken.

Wie oben erwähnt, bestimmt man bei der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse organischer Körper den Sauerstoff aus dem Verluste. Früher kannte man gar keine Methoden zur directen Bestimmung, jetzt kennt man zwar solche, aber sie kommen nur ganz ausnahmsweise zur Anwendung, weil sie meist umständlich sind und nur bei grosser Vorsicht genaue Resultate liefern. Bemerkenswerth ist dabei noch, dass

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 130. 107, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 138.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 16. Heft 1.

fast alle Methoden, welche ich im Folgenden theils ausführlicher, theils kurz besprechen werde, bis jetzt fast nur von ihren Urhebern in Betreff ihrer Genauigkeit geprüft worden sind.

a. v. Baumhauer war der Erste, welcher eine Methode zur directen Bestimmung des Sauerstoffs in Vorschlag brachte *). Sie bestand darin, dass man bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs eine vorher gemessene Menge Sauerstoff anwandte, um das durch die Bildung der Kohlensäure und des Wassers reducirte Kupfer wieder zu oxydiren. Die Differenz der Sauerstoffmenge, welche in diesen Producten der Analyse enthalten ist, und derjenigen Menge Sauerstoff, deren Verschwinden in dem Apparate man findet, gibt die Menge des in der analysirten Substanz enthaltenen Sauerstoffs.

Da man beim Arbeiten nach dieser Methode wegen der Correctionen für Temperatur und Druck den gesammten Cubikinhalt des Apparates kennen muss und diese Bedingung nicht leicht auf genaue Art zu erfüllen ist, empfiehlt v. Baumhauer jetzt **) die Anwendung einer gewogenen Menge einer Substanz, welche beim Glühen eine bestimmte Quantität Sauerstoff liefert, und zwar des trocknen jodsauren Silberoxyds, welches dem Zwecke vorzugsweise entspricht. Das Verfahren wird dadurch nicht allein geeignet, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, sondern — mit einigen hernach zu besprechenden Modificationen — auch noch Stickstoff in einer und derselben Menge der Substanz zu bestimmen.

Das Verbrennungsrohr von 70 bis 80 Cm. Länge ist an beiden Enden offen und erhält von vorn (d. h. von dem den gewogenen Absorptionsapparaten zugewandten Ende) nach hinten folgende Beschickung:

20 Cm. Kupferdrehspäne, 20 Cm. Porzellanstückchen (vorher mit Salzsäure gewaschen und geglüht), 25 Cm. stark geglühtes, grobkörniges, von feinem Pulver freies Kupferoxyd zwischen Asbestpfropfen, nach einem Zwischenraum von 5 Cm., die in einem Schiffchen, oder — bei Flüssigkeiten — einer kleinen Glaskugel abgewogene Substanz, welche — wenn schwer verbrennlich — mit Kupferoxyd gemischt werden kann, endlich, nach einem Zwischenraume von 6 bis 7 Cm., ein zweites Schiffchen, welches ein bekanntes Gewicht (einige Gramme) reines, bei etwa 140° C. getrocknetes jodsaures Silberoxyd ***) enthält. Zur Ausführung der Methode braucht man ferner einen Strom reinen Wasserstoffs, den ein constanter Entwickelungsapparat liefert, und reines Stickgas, welches in einem Gasometer enthalten ist. Das eine wie das andere Gas wird durch einen und denselben Reinigungsapparat zum hinteren Theil der Verbrennungsröhre geleitet. Dieser Reinigungsapparat besteht aus einer mit Kupferdrehspänen gefüllten Röhre, welche man während des ganzen Versuches im Glühen erhält, aus einer U-Röhre mit schwefelsäuregetränk-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 90. 228.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 141.

***) Die Bereitung desselben siehe a. a. O. S. 143.

tem Bimsstein und einer zweiten, deren eine Hälfte mit Natronkalk gefüllt ist und deren andere, der Verbrennungsröhre zugewandte Hälfte Chlorcalcium enthält.

Ehe man die zur Absorption des Wassers und der Kohlensäure bestimmten Apparate vorlegt, erhitzt man den vorderen Theil des Rohres bis ein wenig über die Schicht der Kupferdrehspäne und leitet einen langsamen Strom Wasserstoff durch die Röhre, um Gewissheit zu erlangen, dass das metallische Kupfer frei von Oxyd und Oxydul ist. Man verdrängt darauf das Wasserstoffgas durch Stickgas und erhitzt bei schwachem Gasstrom die Theile der Röhre, in welchen sich die Porzellanstücke und das Kupferoxyd befinden. Man verbindet jetzt das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat sammt Kalihydratröhrchen mit dem Verbrennungsrohr. Nachdem das Stickgas eine Zeit lang durch den Apparat gestrichen und somit alle Theile mit Stickgas erfüllt sind, auch die Kalilauge damit gesättigt ist, wägt man die erkalteten Absorptionsapparate und bringt sie wieder an ihre Stelle. Man erhitzt jetzt mit grosser Vorsicht auch die zu analysirende Substanz, dabei fortwährend einen langsamen Stickgasstrom unterhaltend. Sobald die Substanz verbrannt oder wenigstens vollständig verkohlt ist, schreitet man zu der sehr allmählichen Erhitzung des jodsauren Silberoxydes. Der entwickelte Sauerstoff verbrennt die Kohle und oxydirt das durch Reduction von Kupferoxyd entstandene Kupfer. Was an Sauerstoff übrig bleibt, wird von den Kupferdrehspänen aufgenommen. Nach vollkommener Zersetzung des jodsauren Silberoxydes lässt man noch einige Zeit einen schwachen Stickstoffstrom durch den Apparat streichen und entfernt dann die Absorptionsapparate um sie zu wägen. Man schliesst jetzt nach und nach die Hähne des Gasofens bis auf diejenigen, welche die Kupferdrehspäne erhitzen. Ohne den Stickstoffstrom zu unterbrechen, wartet man bis das Kupferoxyd wieder vollkommen erkaltet ist und legt jetzt ein neues gewogenes Chlorcalciumrohr vor. Nun ersetzt man den Stickstoffstrom durch einen Strom von Wasserstoff, um das an der Oberfläche der Kupferdrehspäne gebildete Kupferoxyd und Kupferoxydul zu reduciren. Der in diesen Oxyden enthaltene Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff zu Wasser, dessen Menge sich aus der Gewichtszunahme der Chlorcalciumröhre ergibt. Nachdem man mit Hülfe eines Drahtes die Schiffchen aus der Verbrennungsröhre gezogen, ist diese zu einer neuen Analyse vorbereitet.

Die **Berechnung** ist einfach folgende:

Man addirt die Sauerstoffmengen der erhaltenen Kohlensäure, des zuerst erhaltenen Wassers und des sodann — beim Ueberleiten von Wasserstoff über die oxydirten Kupferdrehspäne — gewonnenen Wassers und zieht von der Summe den Sauerstoff ab, der in der gewogenen Menge des jodsauren Silberoxyds enthalten war (100 Theile des bei etwa 140° C. getrockneten Salzes lieferten v. Baumhauer 16,92 Theile Sauer-

stoff). Die Differenz ist der Sauerstoff, welcher der verbrannten organischen Substanz angehört hat.

Die von v. Baumhauer mitgetheilten Beleganalysen von Oxalsäure und von Harnsäure lieferten ganz befriedigende Resultate *).

Soll der Stickstoff in derselben Substanzmenge bestimmt werden, so wird der Apparat hergerichtet wie zuvor, nur muss der Kautschukschlauch, welcher das hintere Ende der Verbrennungsröhre mit den U-förmigen Röhren verbindet, mit einer Klemmschraube versehen werden. Man verfährt genau wie zuvor angegeben bis zu dem Augenblick, wo die Verbrennung der Substanz beginnen sollte. Während nun noch der Stickstoffstrom langsam durch den Apparat streicht, verbindet man den Kaliapparat mit einem Röhrensystem, welches zum Messen des im ganzen Apparate enthaltenen Gasvolums vor und nach der Verbrennung der Substanz dient. Das System besteht aus zwei verticalen Röhren, welche unten durch einen längeren sehr starken Kautschukschlauch verbunden sind. Die eine Röhre ist unbeweglich und eingetheilt, die andere ist an einer Schnur aufgehängt und lässt sich heben und senken. Das Röhrensystem enthält soviel Quecksilber, dass der Kautschukschlauch ganz, die Röhren etwa zur Hälfte damit gefüllt sind. Bevor man die eingetheilte Röhre mit dem Kaliapparat verbindet, hat man dieselbe durch Heben der anderen ganz mit Quecksilber gefüllt.

Sobald das Quecksilber den Punkt erreicht hat, an welchem die Theilung der Röhre beginnt, schliesst man die Klemmschraube hinter dem Verbrennungsrohr, lässt dasselbe erkalten und bestimmt das Volum des Gases im Apparat durch zwei Ablesungen unter verschiedenem Druck, und zwar die erste bei einem Minderdruck von 20 Mm., die zweite bei gleichem Quecksilberstand in beiden Röhren. Man verbrennt nun die Substanz wie zuvor, nur ohne Anwendung eines Stickstoffstromes und ohne noch das jodsaure Silberoxyd zu erhitzen. Nach Beendigung der Verbrennung und mehrstündigem Erkalten macht man wieder zwei Ablesungen unter verschiedenem Druck, um das nunmehr im Gesammtapparate befindliche Gasvolum kennen zu lernen. Aus der Differenz lernt man das Volum und somit auch das Gewicht des in der Substanz enthaltenen Stickstoffs kennen. Man unterbricht jetzt die Verbindung des Kaliapparates mit dem Röhrensystem, öffnet die Klemme hinter dem Verbrennungsrohre und beendigt die Verbrennung durch Erhitzen des jodsauren Silberoxyds etc. wie zuvor beschrieben.

---

*) Alex. Mitscherlich (Elementaranalyse vermittelst Quecksilberoxyds, Berlin bei Mittler u. Sohn 1875, — Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 371) schliesst aus dem von ihm beobachteten Umstande, dass es sehr schwer hält, reducirtes Kupfer durch Erhitzen in Sauerstoff wieder vollständig in Oxyd überzuführen, indem bei irgend grösseren Stückchen ein Kern von Oxydul bleibe, auf eine — namentlich beim Verbrennen kohlenstoff- und wasserstoffreicher Substanzen — schwer zu vermeidende Fehlerquelle bei v. Baumhauer's Methode.

Die Methode der gleichzeitigen Stickstoffbestimmung, so schön dieselbe auch ausgedacht ist, hat doch mancherlei Mängel, so dass man sich ihrer — auch nach v. Baumhauer's Ansicht — nur in seltenen Fällen bedienen und es in der Regel vorziehen wird, den Stickstoff in einer besonderen Probe der Substanz zu bestimmen.

b. Stromeyer's Verfahren *) beruht auf der Bestimmung des bei der Verbrennung gebildeten metallischen Kupfers, beziehungsweise Kupferoxyduls. Er nimmt den Rückstand mit einer Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure, besser von schwefelsaurem Eisenoxyd und Schwefelsäure, auf und titrirt das entstandene Eisenoxydul mit Chamäleon. $Cu + Fe_2Cl_3 = CuCl + 2FeCl$ oder $Cu_2O + Fe_2Cl_3 + HCl = 2CuCl + HO + 2FeCl$. Man ersieht, es mag aus Kupferoxyd Kupfer oder Kupferoxydul entstehen, für 1 Aeq. Sauerstoff, welches abgegeben ist, erhält man $2FeCl$ oder $2FeO$. — Addirt man schliesslich den in Kohlensäure und Wasser enthaltenen Sauerstoff und zieht für je 2 Aeq. gefundenen Eisenoxyduls 1 Aeq. Sauerstoff ab, so erhält man den in der Substanz enthaltenen Sauerstoff. — Da das anzuwendende Kupferoxyd frei sein muss von Kupferoxydul, so stellt man es aus basisch kohlensaurem Kupferoxyd durch Erhitzen in einem Glaskolben (nicht in einem Tiegel) dar. So bereitetes Oxyd eignet sich zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung weniger gut, weil sich die Kohlensäure und der Wasserdampf sehr rasch entwickeln. Stromeyer räth daher, die Bestimmung des Sauerstoffs nicht mit der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu verbinden, sondern mit einer besonderen Portion der Substanz vorzunehmen. Da das erwähnte Kupferoxyd sehr reducibel ist, so gebraucht man viel weniger davon, als von dem groben Oxyd. Organische Stoffe, welche so viel Sauerstoff enthalten, um mit dem Wasserstoff Wasser zu bilden, erfordern etwa dreimal so viel desselben, als nach der Berechnung nothwendig ist, und die, welche überschüssigen Wasserstoff enthalten, viermal so viel. Der Sicherheit wegen nimmt man aber noch etwas mehr als diese Menge. — Dem Kupferoxyd mengt man die Hälfte seines Gewichtes von trocknem kohlensaurem Natron zu. Dieses Gemenge sintert beim Glühen und verbrennt dadurch die letzten Antheile der Kohle. Der Schwefel in organischen Substanzen verbrennt mit dem Gemenge zu schwefelsaurem Natron, — Chlor liefert Chlornatrium, wobei nicht zu vergessen, dass dadurch der Sauerstoff des Natrons ausgetrieben und zur Bildung von Kohlensäure und Wasser verwendet wird. Bei stickstoffhaltigen Körpern ist die Methode bedenklicher, Nitroverbindungen lieferten zu viel reducirtes Kupfer, weil Oxydationsstufen des Stickstoffs entwichen, bei anderen Stickstoffverbindungen aber war das Resultat ein nahezu richtiges.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 117. 247.

Man mischt die Substanz mit dem Gemenge von Oxyd und kohlensaurem Natron in einem glatten Schälchen mittelst eines kleinen Löffels, füllt das Gemenge mit Hülfe eines Trichterchens in die Glasröhre und gibt noch eben so viel Kupferoxyd davor. Das letztere körnt man wie Schiesspulver, indem man es mit $^1/_{10}$ kohlensaurem Natron und Wasser zu einer passenden Consistenz anmacht, durch ein Blechsieb mit Löchern von einer Linie Durchmesser treibt, dann trocknet und vom Staube durch Absieben befreit. Die Glasröhre verbindet man mittelst eines Korkes oder Kautschukschlauches mit einer fein ausgezogenen, vorn offenen Glasröhre. Nach dem Aufklopfen der Röhre erhitzt man wie gewöhnlich langsam fortschreitend von vorn nach hinten. Nachdem die ganze Röhre glüht, schmelzt man die Oeffnung des Glasröhrchens zu und lässt erkalten. Man bringt den Inhalt der Röhre, wenn es nicht anders geht mit den Stücken der Glasröhre, in eine Digerirflasche; zum Auflösen dient eine von Eisenoxydul und Salpetersäure freie, 8 Proc. Eisenoxyd enthaltende Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd. Man nimmt die doppelte Menge, welche der Berechnung nach genommen werden müsste und die man aus der gewöhnlichen Bestimmung des Sauerstoffs aus dem Verlust (die hier controlirt werden soll) kennt, und setzt etwas mehr aus destillirter Säure bereitete verdünnte Schwefelsäure zu, als zur Sättigung des kohlensauren Natrons und zur Auflösung des Kupferoxyds erforderlich. Die Digerirflasche versieht man mit Mohr's Kautschukventil (wenn man nicht vorzieht, einen Kohlensäurestrom durchzuleiten) und erhitzt vorsichtig, bis alles Kupfer gelöst ist. Bleiben in Folge zu starker Erhitzung rothe Flecken am Glase, so giesst man nach dem Erkalten die schwefelsaure Lösung in einen Literkolben ab, erhitzt die Röhrenstücke mit einer geringen Menge Eisenchlorid und Salzsäure und bringt diese Lösung zur anderen. Man verdünnt mit Wasser. Ist die Lösung nicht von der Farbe des Kupfervitriols, sondern gelbgrün, so fehlt es an Schwefelsäure, wovon somit noch zuzusetzen ist. Man füllt schliesslich mit Wasser bis zur Marke, mischt und verwendet zur Titrirung $^1/_4$ Liter, welches noch mit etwa $^1/_4$ Liter Wasser verdünnt wird. Um den Fehler zu corrigiren, welcher daraus entsteht, dass eine schwefelsaures Kupferoxyd und schwefelsaures Eisenoxyd enthaltende Flüssigkeit mehr Chamäleonlösung zur Färbung gebraucht, als Wasser, löst man $^1/_4$ des verwendeten Kupferoxyds (des feinen und des gekörnten) in verdünnter Schwefelsäure, fügt $^1/_4$ der oben genannten Eisenoxydsulfatlösung zu, bringt auf $^1/_2$ Liter und setzt nun von derselben, aber zu diesem Zweck zehnfach verdünnten, Chamäleonlösung zu, bis zur Entfärbung und Röthung. Die von dem Verfasser mitgetheilten Beleganalysen gaben zwar befriedigende Resultate *), aber

*) Zur Verdeutlichung führe ich eine Analyse mit dem Detail nachstehend an: 0,202 Grm. Rohrzucker mit 3 Grm. CuO und 1,5 NaO, CO_2 gemengt und noch 3,0 Grm. gekörntes Kupferoxyd vorgelegt. In 50 CC. Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd von 8 Proc. Fe_2O_3 und 8 CC. destillirtem Schwefelsäure-Hydrat gelöst und zu 1 Liter verdünnt. 250 CC. davon zu 500 verdünnt, erforderten in zwei Versuchen

doch — wie auch bei dem in der Anmerkung angeführten Versuche — stets weniger Sauerstoffverbrauch, als die Theorie erfordert, und sonach zu hohen Sauerstoffgehalt der Substanz. — Wahrscheinlich ist die atmosphärische Luft in der Röhre die Hauptursache dieses Fehlers, und Stromeyer macht daher darauf aufmerksam, dass es sich empfehlen werde zur Erlangung noch genauerer Resultate zunächst die Luft aus der Röhre durch Auspumpen und abwechselndes Füllen mit Kohlensäure zu entfernen.

c. Al. Mitscherlich hat sich eine Reihe von Jahren hindurch damit beschäftigt, eine elementaranalytische Methode aufzufinden, welche die Bestimmung aller Elemente in den organischen Substanzen durch eine einzige Analyse zulässt. Er zerlegte zu dem Ende die organischen Substanzen zuerst durch Erhitzen im Chlorstrom *), wobei der Wasserstoff als Chlorwasserstoff, der Sauerstoff in Form von Kohlensäure und Kohlenoxyd erhalten und bestimmt wird (die zahlreichen Beleganalysen lieferten den Wasserstoff wie den Sauerstoff sehr befriedigend), — später **) wandte er statt des Chlors Kaliumplatinchlorid an, um neben Sauerstoff und Wasserstoff auch noch Kohlenstoff durch eine Verbrennung bestimmen zu können, und verbesserte diese Methode sodann noch dadurch, dass er die organische Substanz statt mit Kaliumplatinchlorid allein mit einem Gemenge von Kaliumplatinchlorid und Chlorkalium verbrannte. Da aber bei diesen Methoden ein Theil des Kohlenstoffs als Chlorkohlenstoff erhalten und hierdurch die Kohlenstoffbestimmung erschwert wurde, so strebte er auf anderem Wege nach dem gesteckten Ziele und gelangte so zu einem Verfahren, welches gestattet, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff, vorzüglich auch den Sauerstoff, ferner Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor und etwa vorhandene unorganische Substanzen durch eine einzige Analyse genau zu bestimmen ***).

Dasselbe besteht darin, dass die Substanzen mit Quecksilberoxyd verbrannt werden. Unter der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd für sich zerlegt wird, entsteht hierbei auf Kosten des Sauerstoffes von einem Theile des Quecksilberoxydes Wasser, Kohlensäure und Quecksilber. Durch Wägung der Kohlensäure und des Wassers findet man Kohlenstoff und

---

48,6 CC. einer Chamäleonlösung, von welcher 17,3 CC. = 1 Grm. schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammon oder 0,020408 Sauerstoff waren. Zu einer Auflösung von 0,75 feinem und 0,75 Grm. gekörntem CuO in verdünnter Schwefelsäure, vermischt mit 12,5 CC. Eisenoxydlösung und Wasser bis zu $\frac{1}{2}$ Liter, wurden bis zur Röthung verbraucht 0,9 CC. Diese von 48,6 abgezogen, bleiben 47,7, welche, multiplicirt mit 4, liefern 190,8 = 0,225071 O. Das macht für 1 Aeq. Rohrzucker ($C_{12} H_{11} O_{11}$) 190,5 O statt 192 (24 Aeq.), welche wirklich erforderlich sind.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 136.

**) Daselbst 7. 272.

***) Daselbst 13. 74, — 15. 371, auch in dem Schriftchen: Elementaranal. vermitt. Quecksilberoxyd, Berlin bei Mittler u. Sohn. 1875.

Wasserstoff; durch Wägung des durch Reduction entstandenen Quecksilbers ergibt sich die Quantität Sauerstoff, welche zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen der letzteren von der in den Verbrennungsproducten vorhandenen findet man den Sauerstoff der organischen Substanz. Bei Stickstoff enthaltenden Körpern scheidet sich dieser als solcher und als Stickoxyd ab. Chlor, Brom und Jod verbinden sich, wenn sie vorhanden, bei der Verbrennung mit dem frei werdenden Quecksilber. Schwefel und Phosphor erhält man als schwefelsaures und metaphosphorsaures Quecksilberoxyd. Diese Salze, sowie fast alle in den zu analysirenden Substanzen sonst noch befindlichen anorganischen Körper, bleiben beim Quecksilberoxyde und müssen später von demselben getrennt und bestimmt werden.

Al. Mitscherlich hat eine sehr grosse Reihe der verschiedenartigsten Substanzen nach seiner Methode und zwar meistens mit sehr befriedigendem Erfolge analysirt. Urtheile anderer Chemiker über das Verfahren liegen noch nicht vor.

Die Methode und die dazu erforderlichen besonderen Apparate sind von Mitscherlich aufs Genaueste beschrieben. Da nun ohne Einhaltung aller erforderlichen Vorsichtsmaassregeln brauchbare Resultate nicht erhalten werden können, so wäre eine kurze Angabe der Art des Operirens ohne Zweck, weshalb mir nur übrig bleibt in Betreff aller Einzelheiten auf die Originalabhandlung zu verweisen.

d. A. Ladenburg *) oxydirt die zu analysirende Substanz in einem zugeschmolzenen Rohre mit jodsaurem Silberoxyd und Schwefelsäurehydrat. Die Substanz wird in einem Glaskügelchen abgewogen, mit reinem Schwefelsäurehydrat und einer bekannten Menge von jodsaurem Silberoxyd in ein Glasrohr gebracht, dieses ausgezogen und zugeschmolzen. Nachdem das Glaskügelchen durch Aufschlagen der Röhre auf die Hand zertrümmert ist, erhitzt man dieselbe. Nach Beendigung der Reaction und nach dem Erkalten wägt man das Rohr, lässt dann die Spitze sich aufblasen, entfernt die noch von der Schwefelsäure absorbirte Kohlensäure durch Erhitzen und Auspumpen, wägt und wiederholt die genannten Operationen bis zu constantem Gewichte. Der Gewichtsverlust ist gleich der Menge der entstandenen Kohlensäure, woraus der Kohlenstoff der Substanz berechnet wird. Man schneidet jetzt das Rohr auf, spült den Inhalt heraus, setzt Jodkalium zu und bestimmt das frei gemachte Jod nach §. 146. Aus dem gefundenen Jod ergibt sich das noch vorhandene und somit auch das zersetzte jodsaure Silberoxyd, aus dessen Menge die zur Oxydation der Substanz nöthige Menge Sauerstoff berechnet wird.

Die von Ladenburg mitgetheilten Beleganalysen lieferten im Ganzen befriedigende Resultate.

---

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 135. 1, — Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 192.

e. J. Maumené*) verbrennt die Substanz mit Bleiglätte, der — um das Schmelzen zu verhüten — 1/4 phosphorsaurer Kalk beigemengt ist. Man erhält so Kohlensäure und Wasser wie bei dem gewöhnlichen Verfahren, aber zugleich metallisches Blei. Um dies als Regulus zu erhalten, mischt man nach der Verbrennung den Inhalt des Rohres mit etwa der doppelten Menge reiner Glätte, bringt die Masse in einen Tiegel, bedeckt mit einer Lage reiner Glätte und erhitzt zum Schmelzen. Der erhaltene Regulus wird schliesslich gereinigt und gewogen. Man erhält den Sauerstoff der Substanz, wenn man den in der Kohlensäure und den im Wasser enthaltenen addirt und davon den abzieht, welcher dem erhaltenen Blei entspricht. Wie Maumené den Fehler vermeidet, welcher durch den Sauerstoff der im Rohre eingeschlossenen Luft nothwendig entstehen muss, ist nicht angegeben.

f. Cretier**) leitet die Producte der trockenen Destillation der Substanz über erhitztes gewogenes Magnesium in gewogenem Verbrennungsrohr, reducirt hierdurch das Wasser und grossentheils auch die Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs, wägt die Röhre wieder, unterwirft das aus der Röhre ausgetretene, aus Wasserstoff, Methylwasserstoff und eventuell Kohlenoxyd bestehende Gasgemenge besonderer Analyse und berechnet aus diesen Daten den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff der Substanz. Die Genauigkeit der Resultate lässt zu wünschen übrig.

B. Methoden der Elementaranalyse, welche von den gewöhnlichen im Principe oder Apparate wesentlich abweichen und nicht zugleich eine directe Bestimmung des Sauerstoffs bezwecken.

a. Cloëz***) hat ein Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs (und Stickstoffs) in organischen Körpern beschrieben, welches sich für feste wie flüssige, nicht flüchtige wie flüchtige Körper eignet, sei es, dass sie nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, sei es, dass sie auch Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod oder unorganische Körper enthalten. Um das Verfahren ungetrennt vorführen zu können, habe ich vorgezogen, es in diesem Anhange zu behandeln. Das Charakteristische des Verfahrens, welches im Allgemeinen dem in §. 178 beschriebenen nachgebildet ist, besteht darin, dass das Verbrennungsrohr von Glas ersetzt ist durch eine Röhre von Schmiedeeisen, und dass statt des Sauerstoffgases nur gereinigte Luft angewandt wird. Der

*) Compt. rend. 55. 432, — Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 487.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 1.
***) Annal. de Chim. et de Phys. Sér. III. 68. 394.



Fig. 68.

Apparat bleibt in Folge der ersten Abänderung für zahlreiche Analysen brauchbar und eignet sich somit namentlich zur Verwendung bei grossen Versuchsreihen von wissenschaftlicher oder technischer Bedeutung. — Die Genauigkeit des Verfahrens ist durch zahlreiche Beleganalysen der verschiedensten Art erwiesen. Die meisten Resultate sind als durchaus befriedigende zu bezeichnen.

Das Verbrennungsrohr *AB* (Fig. 68) ist von gezogenem Schmiedeeisen von 20 bis 22 Mm. Durchmesser und 115 Centimeter Länge. Es ragt auf jeder Seite 20 Cm. aus dem Verbrennungsofen heraus. Man beginnt damit, die innere Oberfläche der Röhre zu oxydiren, indem man sie zum Rothglühen erhitzt und Wasserdampf hindurchstreichen lässt*). Sobald der Zweck vollständig erreicht ist, bringt man in den mittleren Theil zwischen *E* und *F* eine lange Schicht von stark geglühtem grobem Kupferoxyd und gibt derselben festen Halt durch an der Oberfläche oxydirte Kupferblechspiralen. Die leeren Theile der Röhre *FB* und *AE* sind bestimmt lange halbcylindrische Schiffchen von starkem Eisenblech aufzunehmen, welche durch an dem einen Ende befestigte Eisendrähte herausgezogen werden können. Das in den vorderen Theil der Röhre bei *D* einzuschiebende Schiffchen ist 20 Cm. lang; es wird bei Verbrennung von Substanzen, die nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, mit grobem Kupferoxyd gefüllt, oder — bei leicht verbrennlichen — gar nicht eingeschoben, bei stickstoffhaltigen füllt man es mit frisch reducirten Kupferdrehspänen, bei schwefel- oder chlorhaltigen mit Mennige oder mit chromsaurem Bleioxyd. Das in den hinteren Theil der Röhre bei *CE* einzuschiebende Schiffchen ist 30 Cm. lang. Bei Analysen von Substanzen, welche nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, füllt man es mit mässig geglühtem Kupferoxyd, bei Analysen schwefel-, chlor- oder bromhaltiger Substanzen mit geschmolzenem und gepulvertem chromsaurem Bleioxyd. Zum Auffangen des bei der Verbrennung producirten Wassers wendet Cloëz ein U-förmiges mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein gefülltes Rohr an, dann folgt der Kaliapparat und ein U-förmiges mit Kalihydratstück-

*) Dieser Procedur muss eine grosse Wichtigkeit beigelegt werden, denn sie scheint die von Sainte-Claire Deville u. Troost (Compt. rend. 57. 965 u. Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 351) und Cailletet (Compt. rend. 58. 327 u. 1057, — Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 353) beobachtete, sehr bedeutende Permeabilität des glühenden Eisens aufzuheben.

chen gefülltes Rohr. Die durch das Verbrennungsrohr zu leitende Luft lässt Cloëz zuerst durch ein kleines, verdünnte Kalilauge enthaltendes Fläschchen, in dessen Flüssigkeit die luftzuführende Röhre nur eben eintaucht, streichen, dann durch einen stehenden, am unteren Ende eingeengten Cylinder, welcher mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält (Fig. 79 in Bd. I. S. 253), dann durch zwei lange, wagerecht befestigte Röhren mit aufgebogenen Enden, von denen das erste mit porösem Chlorcalcium, das zweite mit Kalihydratstückchen gefüllt ist*).

Soll eine nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende feste Substanz verbrannt werden, so füllt man, wie erwähnt, die beiden Schiffchen mit Kupferoxyd, erhitzt das Rohr, so weit es im Ofen liegt, und leitet 10 bis 15 Minuten lang einen langsamen Luftstrom hindurch; das vordere Ende bleibt offen. Man lässt alsdann den das Schiffchen *CE* enthaltenden Theil des Rohres erkalten, fasst das Rohr mit der Zange (Fig. 69), nimmt den Stopfen *A* weg, zieht das Schiffchen heraus und

Fig. 69.



Fig. 70.



Fig. 71.



lässt es in einem besonderen, nur zu diesem Zwecke bestimmten geschlossenen Eisenrohre erkalten, wenn man nicht vorzieht, es in dem Verbrennungsrohr erkalten zu lassen. Sobald das Schiffchen hinlänglich abgekühlt ist, so dass Verflüchtigung oder Zersetzung der zuzumischenden organischen Substanz nicht mehr zu befürchten ist, zieht man es mit der Zange heraus, stellt es auf ein dünnes Kupferblech und streicht mittelst des gestielten Hakens von polirtem Eisen (Fig. 70) einen Theil des Kupferoxydes in die kleine Schaufel von Messingblech (Fig. 71). Man vertheilt jetzt rasch die zu verbrennende Substanz in der ganzen Länge des Schiffchens auf die gebliebene Kupferoxydschicht, schüttet die in der Schaufel enthaltene rasch darauf, schiebt das Schiffchen sofort in die Verbrennungsröhre, welche man zuvor mit den Absorptionsapparaten verbunden hat, schliesst das Rohr auch hinten mit seinem Kork und lässt die Luft langsam durch den Apparat streichen. Man leitet alsdann die Verbrennung wie gewöhnlich, d. h. man erhitzt die Substanz von vorn nach hinten fortschreitend, während man den mittleren und vorderen Theil der Röhre im Glühen erhält. Den Gang der Verbrennung und

*) Diese Anordnung der Trockenapparate ist nicht correct. Sie lässt chlorcalciumtrockne Luft eintreten, während schwefelsäuretrockne aus dem das Wasser absorbirenden Apparate austritt. Hierdurch erklärt es sich auch, dass Cloëz immer einige Zehntelprocente Wasserstoff zu viel fand. Die Construction der Trockenapparate ist daher so zu ändern, dass die von Kohlensäure befreite Luft zuletzt durch das Schwefelsäurerohr streicht.

ihr Ende erkennt man aus der Vergleichung der in das Kalifläschchen des Luft-Reinigungs-Apparates einerseits und in den gewogenen Kaliapparat andererseits eintretenden Gasblasen. Nach der Beendigung nimmt man die gewogenen Absorptionsapparate weg, fährt mit dem Erhitzen der Röhre unter Durchleitung eines stärkeren Luftstromes fort, um das reducirte Kupfer wieder zu oxydiren, und schreitet dann sofort zur folgenden Analyse.

Flüssige nicht flüchtige Substanzen behandelt man in gleicher Weise, indem man sie mit Hülfe eines ausgezogenen Röhrchens auf die Kupferoxydschicht im Schiffchen *CE* bringt und ihr Gewicht durch Zurückwägen des Röhrchens bestimmt. — Flüchtige Kohlenwasserstoffe (Amylen, Benzin etc.) wägt man in einer kleinen verstopften Röhre mit ausgezogenem Ende ab. Nach Wegnahme des Stöpfchens legt man das Röhrchen auf die in dem Schiffchen *CE* befindliche Kupferoxydschicht und zwar an das Ende des Schiffchens, schiebt dieses in das Verbrennungsrohr und lässt einen langsamen Luftstrom die Röhre durchstreichen, deren vordere Hälfte rothglühend ist. Genügt der Luftstrom nicht, die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur dem Kupferoxyd zuzuführen, so erhitzt man den Theil des Rohres, in welchem sich die zu verbrennende Flüssigkeit befindet, zuletzt von vorn nach hinten fortschreitend.

Bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen ersetzt man das mit Kupferoxyd gefüllte Schiffchen *D* durch ein mit Kupferdrehspänen gefülltes Kupferschiffchen, deren erst oxydirte Oberfläche durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt worden ist. Der Luftstrom muss alsdann besonders langsam und erst gegen Ende etwas stärker sein, damit der vordere Theil des Schiffchens immer noch metallisch und somit fähig bleibt, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu reduciren.

Bei Analysen schwefelhaltiger, chlor-, brom- oder jodhaltiger Substanzen wendet man im Schiffchen *CE* chromsaures Bleioxyd und im Schiffchen *D* vollkommen trockne Mennige oder ebenfalls chromsaures Bleioxyd an und erhitzt das vordere Schiffchen nur zur beginnenden Rothgluth, damit der Inhalt desselben nicht schmelze.

Bei der Verbrennung organischer Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, wählt man zur Aufnahme derselben ein Porzellanschiffchen, welches man auf einem Platinblech mit aufgebogenen Rändern mit Hülfe eines an diesem befestigten Drahtes bis an die bleibende Kupferoxydschicht in der Mitte des Rohres schiebt. Nachdem die Producte der trocknen Destillation verbrannt sind, verbrennt schliesslich die gebliebene Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der durchgeleiteten Luft. Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen, z. B. der graphitartigen Kohle, welche sich in Gasretorten ablagert, dauert die Operation zwar etwas länger, als wenn man Sauerstoff anwendet, die Resultate fallen aber nach Cloëz eben so genau aus.

Auch zur Bestimmung des Stickstoffes aus dem Volum nach dem Dumas'schen Principe (§. 185 aa.) lässt sich, nach Angabe des

Verfassers, der beschriebene Apparat benutzen. Das vordere Schiffchen wird alsdann mit oxydirt gewesenen und reducirten Kupferdrehspänen, das hintere mit Kupferoxyd und der Substanz beschickt. In das hintere Ende des Rohres leitet man mittelst einer durch einen Hahn absperrbaren Röhre reine Kohlensäure ein, bis alle Luft aus demselben ausgetrieben ist. Sobald dieses der Fall, sperrt man durch Schliessen des genannten Hahnes die Kohlensäure ab, bringt das vorn am Rohre befestigte Gasleitungsrohr unter den mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Cylinder, erhitzt die zuvor nur in der Mitte und vorn zum Glühen gebrachte Röhre nun auch nach hinten zu, hebt zuletzt den Cylinder so weit thunlich, um den Quecksilberdruck möglichst zu verringern, und leitet nun, nach Oeffnung des Hahns, Kohlensäure durch das Rohr, bis alles Stickgas in den Cylinder übergeführt ist. Die Einzelheiten des Verfahrens sind im Uebrigen im §. 185. aa. nachzusehen. Bei Construction des Kohlensäureentwickelungsapparates muss darauf gesehen werden, dass dem Gase die nöthige Spannung gegeben werden kann, um den Quecksilberdruck zu überwinden.

b. C. M. Warren, dessen Methoden der Bestimmung des Schwefels und des Chlors in organischen Substanzen, schon in §. 188. 5. a. und 190. 3. besprochen sind, verbrennt zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs die Substanz ebenfalls nur oder fast nur auf Kosten von Sauerstoff. Seine Verbrennungsröhre ist hinten in stumpfem Winkel schief aufwärts gebogen. Die Substanz befindet sich in diesem schief nach oben gerichteten Theil, in welchen je nach Bedarf Sauerstoff oder Luft eintritt, und wird mittelst einer besonderen Gaslampe — bei flüchtigen Körpern unter Mitwirkung einer dazwischen geschobenen Kupferstange — erhitzt. Der wagerechte Theil der Röhre enthält zunächst der Biegung eine 30 bis 36 Cm. lange Schicht sehr gleichmässig eingefüllten Asbestes, dann 6 bis 9 Cm. stark geglühtes, grobes Kupferoxyd, endlich wieder einen Asbestpfropfen. Das Kupferoxyd dient als Indicator, welcher anzeigt, ob unverbrannte Gase bis dahin gelangen und vervollständigt eventuell die Verbrennung.

c. In Betreff der Methode von Wheeler*), welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff der Substanz in einem Acte zu bestimmen gestattet, — von Franz Schulze**), welche auf gasvolumetrischen Principien beruht und auch die Bestimmung des Stickstoffs gestattet, sowie von Th. Schlösing***), welche ebenfalls zur gleichzeitigen Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs dient, muss ich auf die Originalabhandlungen verweisen.

*) Journ. f. prakt. Chem. 96. 239, — Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 217.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 269.

***) Compt. rend. 65. 957, — Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 270.

d. Während die gewöhnlichen Methoden der Elementaranalyse die Oxydation der organischen Substanz auf trocknem Wege vornehmen lassen, wird dieselbe bei dem Verfahren von Brunner*) auf nassem Wege bewirkt durch Behandlung der Substanz mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure. — Das Verfahren wird in von Ullgren modificirter Weise, d. h. unter Anwendung von Chromsäure und Schwefelsäure, namentlich zur Bestimmung des Kohlenstoffs in den Eisensorten verwandt und soll daher im speciellen Theile bei der Analyse des Roheisens etc. ausführlich besprochen werden.

III. Aequivalentbestimmung der organischen Verbindungen.

Die Methoden, nach welchen man das Aequivalent organischer Verbindungen bestimmt, weichen je nach den Eigenschaften derselben wesentlich von einander ab. Im Allgemeinen lassen sich drei Verfahrungsweisen unterscheiden, die zu dem genannten Zwecke hinführen.

§. 193.

1. **Man ermittelt die Menge eines Körpers von bekanntem Aequivalent, die sich mit der ihrem Aequivalente nach zu bestimmenden Substanz in einer gut charakterisirten Verbindung vereinigt findet.**

Auf diese Weise bestimmt man das Aequivalent der organischen Säuren, der organischen Basen und vieler indifferenter Körper, welche die Fähigkeit haben, mit Basen oder Säuren Verbindungen einzugehen. — Wie aus den erhaltenen Resultaten das Aequivalent berechnet wird, werden wir unten bei „Berechnung der Analysen“ sehen; hier sprechen wir nur von der Ausführung.

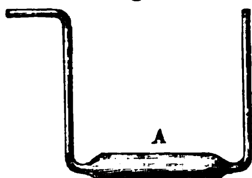
a. Bei *organischen Säuren* bestimmt man das Aequivalent am liebsten aus dem Silbersalz, weil man dabei fast immer sicher sein kann, dass man nicht mit einer basischen oder wasserhaltigen Verbindung zu thun hat, und weil die Analyse ausserordentlich einfach ist. — Nicht selten werden jedoch auch andere Salze, so namentlich die Blei-, Baryt-, Kalkverbindungen angewandt. (Bei Bleiverbindungen muss man besonders darauf achten, dass man nicht basische Salze für neutrale hält, bei Baryt- und Kalksalzen hingegen, dass man nicht wasserhaltige Salze

*) Poggend. Annal. 95. 379. — Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855. 773.

als wasserfrei betrachtet.) — Die Ausführung dieser Bestimmungen ist im vierten Abschnitte bei den betreffenden Basen ausführlich besprochen.

b. Bei *organischen Basen*, welche mit Schwefelsäure, Salzsäure oder einer anderen leicht bestimmbaren Säure gut krystallisirbare Salze bilden, kann man das Aequivalent einfach dadurch bestimmen, dass man in einer abgewogenen Menge die Quantität der Säure nach den gewöhnlichen Methoden ermittelt. — Krystallisiren die Salze nicht, so bringt man, nach Liebig, eine abgewogene Menge des getrockneten Alkaloids in eine Trockenröhre (Fig. 72), bestimmt das Gewicht derselben, leitet längere Zeit einen langsamen Strom von wohlgetrocknetem salzsaurem Gas, zuletzt (während man die Röhre auf 100° C. erhitzt (§. 29. Fig. 34) Luft hindurch und bestimmt die aufgenommene Salzsäure aus der Gewichtszunahme der Röhre. — Zur Controle kann man die salzsaure Verbindung in Wasser lösen und das Chlor mit Silberlösung fällen. — Auch aus den unlöslichen Doppelsalzen, welche man beim Fällen der salzsauren Basen mit Platinchlorid erhält, lässt sich das Aequivalent derselben bestimmen. Sie werden vorsichtig (§. 124) geglüht, und das zurückgebliebene Platin gewogen.

Fig. 72.



c. Bei *indifferenten Körpern* hat man öfters keine andere Wahl, als das Aequivalent aus der Bleiverbindung zu bestimmen, indem manche dieser Körper mit anderen Basen entweder gar keine oder keine rein darstellbaren Verbindungen eingehen. Bleibt hierbei über den Werth des Aequivalents auch leicht ein Zweifel, weil sich das Bleioxyd oft in verschiedenen Verhältnissen mit den Substanzen verbindet, so ist die Analyse solcher Verbindungen doch stets von Interesse, weil man daraus erfährt, ob die Substanz sich als solche mit dem Bleioxyd verbindet, oder ob bei der Verbindung Wasser austritt.

Zuweilen gehen organische Substanzen auch mit Wasser feste und krystallisirbare Verbindungen ein, aus deren Analyse sich das Aequivalent derselben ableiten lässt.

§. 194.

2. Man bestimmt das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung.

Von den vielen Methoden, welche zur Erreichung des genannten Zweckes in Vorschlag gekommen sind, beschreibe ich im Folgenden nur diejenigen zwei ausführlich, welche in den Laboratorien als die am leichtesten ausführbaren und zweckmässigsten häufiger angewandt werden. Bei allen Dampfdichtebestimmungen ist es erforderlich, dass die Tem-

peratur, bei der sie vorgenommen werden, hinreichend hoch über dem Siedepunkt der betreffenden Substanzen liegt, so dass die Dämpfe den Ausdehnungscoëfficient der Gase besitzen. Die ausserordentliche Wichtigkeit dieses Satzes ergibt sich daraus, dass man bei den den Siedepunkt nur wenig übersteigenden Temperaturen höhere Dampfdichten findet. Dieselben nehmen mit steigender Temperatur ab und werden erst bei einer bestimmten Grenze constant.

A. *Verfahren von Dumas.*

Die Umrisse dieser Methode sind folgende: Man wägt ein mit trockner Luft gefülltes Glasgefäss, dessen Inhalt später ermittelt wird, berechnet, wie viel die Luft wiegt, die es bei der Temperatur und dem Luftdrucke, bei denen die Wägung gemacht wurde, fasst, — zieht diese von dem ersterhaltenen Gewichte ab, und kennt somit das Gewicht des luftleeren Gefässes. — Man bringt alsdann die Substanz, deren Dampfdichte man bestimmen will, in überschüssiger Menge in den Ballon, setzt diesen so lange einer gleichmässigen, den Siedepunkt der Substanz genügend übersteigenden Temperatur aus, bis der Körper gänzlich in Dampf verwandelt, und der Ueberschuss desselben nebst der zuvor im Ballon enthalten gewesenen Luft herausgetrieben ist, verschliesst sodann das Glasgefäss luftdicht, wägt es und zieht von dem erhaltenen Gewicht das des luftleeren Gefässes ab. Man kennt so das Gewicht des Dampfes bei gegebenem Volum und hat demnach die Anhaltspunkte zur Berechnung des specifischen Gewichtes des Dampfes. Dass das Resultat nur dann richtig sein könne, wenn man das Volum der Luft und des Dampfes zuerst auf normalen Barometerstand und gleiche Temperatur reducirt, dass man demnach Barometer- und Thermometerstand kennen müsse, sowohl bei der ersten Wägung wie beim Verschliessen des mit Dampf erfüllten Gefässes, bedarf keiner Erwähnung.

Diese Methode ist, wie sich von selbst versteht, nur bei den Körpern anwendbar, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen; sie liefert nur dann genaue Resultate, wenn man absolut reine Substanzen anwendet. — Wir beschreiben hier bloss die praktische Ausführung und verweisen hinsichtlich der Correction und Berechnung der Resultate, sowie in Betreff der Schlüsse, die man daraus auf die Zussmmensetzung der Körper ziehen kann, auf „Berechnung der Analysen“ §. 204.

a. *Apparat und Erfordernisse.*

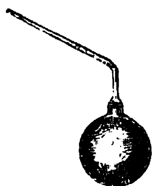
1. Die Substanz. Man bedarf von derselben etwa 8 Gramm. Ihr Siedepunkt muss einigermaassen genau bekannt sein.

2. Ein Glasballon mit ausgezogenem Halse. Man nimmt einen gewöhnlichen Ballon aus reinem, blasenfreiem Glase von 250 bis

500 Cubikcentimeter Inhalt, spült ihn mit Wasser sauber aus, trocknet ihn vollkommen, pumpt ihn luftleer, lässt trockene Luft eintreten und wiederholt dies nochmals (hierzu dient der §. 174 Fig. 24 abgebildete Apparat). Man erweicht alsdann den Hals des Ballons nahe am Bauche vor der Lampe und zieht ihn in der Weise aus, dass man ein Gefäss von der in Fig. 73 dargestellten Form erhält.

Man schneidet die äusserste Spitze ab und schmelzt die Kanten über der Gas- oder Weingeistlampe ein wenig rund. — (Da diese Spitze später schnell und fest zugeschmolzen werden muss, so ist es sehr zweckmässig, das Glas des Ballons in dieser Hinsicht erst kennen zu lernen, was am einfachsten geschieht, indem man versucht, die an dem abgezogenen ursprünglichen Halse des Ballons befindliche Spitze zuzuschmelzen; — lässt sich dasselbe nicht leicht bewerkstelligen, so ist der Ballon unbrauchbar.)

Fig. 73.



3. **Ein eisernes oder kupfernes Kesselchen** zur Aufnahme der Flüssigkeit, in welcher der Ballon erhitzt werden soll (siehe Fig. 74 a. f. S.).

Was die Flüssigkeit in dem Kesselchen betrifft, so muss man eine solche wählen, die mindestens 30° bis 40° C. über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden kann. Mit Wasser, Paraffin oder Oel lassen sich fast alle Bestimmungen ausführen. Ein Chlorcalciumbad ist aber, wenn seine Temperatur (die sich bei völliger Sättigung bis 180° C. steigern lässt) hinreicht, angenehmer als ein Paraffin- oder Oelbad, weil sich der Kolben leichter reinigen lässt.

4. **Ein Apparat zur Befestigung des Ballons.** Man verfertigt sich denselben leicht selbst aus einem Stabe und Eisendraht. Derselbe wird bei der Operation in einen Retortenhalter gespannt, s. Fig. 74.

5. **Quecksilber**, und zwar eine Quantität, welche mehr als hinreicht, den Ballon damit anzufüllen.

6. Eine genau calibrirte **Messröhre** von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt.

7. **Gas- oder Weingeistlampe** und **Löthrohr**.

8. Ein genaues **Barometer**.

9. Ein genaues **Thermometer**, mit entsprechend hoher Scala.

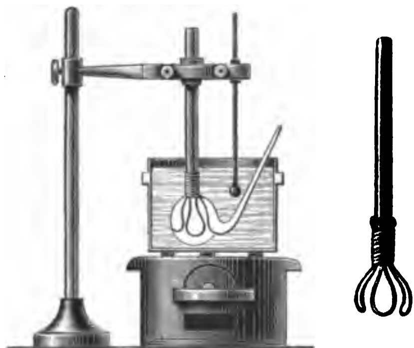
b. *Ausführung.*

α. Man legt den Ballon auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Gleichzeitig stellt man ein Thermometer in das Gehäuse der Wage. — Den Ballon lässt man 10 Minuten auf derselben liegen und beobachtet, ob sein Gewicht sich gleich bleibt. Sobald es sich unverändert zeigt, notirt man die Temperatur, welche das daneben stehende Thermometer angibt, sowie den Barometerstand.

β. Man erhitzt den Ballon gelinde und taucht seine Spitze in die entweder an und für sich flüssige, oder durch gelinde Wärme geschmolzene, etwa 8 Grm. betragende Substanz tief ein. (Hat dieselbe einen hoch liegenden Schmelzpunkt, so muss man nicht bloss den Bauch des Kolbens, sondern auch dessen Hals und Spitze erwärmen, damit die eintretende Flüssigkeit in dem Halse nicht erstarre.) Sobald der Ballon sich abkühlt (was bei sehr flüchtigen Substanzen durch Auftröpfeln von Aether zu befördern ist), tritt die Flüssigkeit in denselben ein und breitet sich darin aus. Mehr als 5 bis 7 Grm. lässt man nicht hineintreten.

γ. Man erhitzt den Inhalt des Kesselchens (a. 3) auf 40° bis 50° C. und befestigt alsdann den Ballon, wie auch ein Thermometer in dem Bade, so wie es Fig. 74 zeigt. Man steigert jetzt die Temperatur des Bades, bis sie den Siedepunkt der Substanz um 30 bis 40° C. übersteigt, und bemüht sich (bei einem Chlorcalcium-, Paraffin- oder Oelbad), dieselbe zuletzt möglichst gleichförmig zu erhalten, was durch Regulirung des Feuers zu bewerkstelligen ist. Sobald die Temperatur im Kolben etwas über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist, strömt ihr Dampf aus der Spitze aus. Die Stärke des Stromes nimmt mit der Temperatur des Bades zu; allmählich aber lässt derselbe nach und zuletzt (etwa nach $^1/_4$ Stunde) hört er ganz auf. Sollte sich in der aus dem Bade hervorragenden Spitze ein wenig Dampf zu Tröpfchen verdichtet haben, so fährt man unter derselben mit einer glühenden Kohle einigemal hin und her, wodurch dieselben sogleich verflüchtigt werden. Sobald endlich bei der gewünschten Temperatur völliges Gleichgewicht eingetreten ist, schmelzt man die Spitze mit Hülfe einer Lampe und eines Löthrohres rasch und vollständig zu und notirt unmittelbar darauf den Thermometerstand. — Die Gewissheit, dass die Spitze vollkommen verschlossen sei, erhält man, wenn man die aus dem Bade hervorragende Spitze durch Anblasen mit dem Löthrohre abkühlt. Von dem Dampfe verdichtet sich alsdann eine kleine Menge und diese bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Capillaranziehung in dem Ende der Röhre festgehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht. — Man beobachtet alsdann auch den Barometerstand noch einmal und notirt ihn, falls er sich seit der ersten Beobachtung verändert haben sollte.

Fig. 74.



δ. Man nimmt den zugeschmolzenen Ballon aus dem Bade, reinigt ihn nach dem Erkalten aufs Sorgfältigste, trocknet ihn vollkommen, wägt ihn wie oben und erfährt so das Gewicht der darin befindlichen Substanz.

ε. Man taucht die Spitze des Ballons der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht unweit des Endes einen Feilstrich und bricht die Spitze ab. Alsbald stürzt das Quecksilber in den Ballon, in dem durch Verdichtung des Dampfes ein luftleerer Raum in demselben entstanden ist. (Man legt hierbei den Bauch des Ballons in die hohle Hand und diese auf den Rand der Wanne.) Enthielt der Ballon beim Zuschmelzen keine Luft mehr, so füllt sich derselbe jetzt vollkommen mit Quecksilber, im anderen Falle bleibt eine Luftblase in demselben. In beiden Fällen misst man das im Ballon befindliche Quecksilber, indem man es in die graduirte Röhre (a. 6) ausgiesst, — im letzten füllt man den Ballon alsdann mit Wasser und misst auch dieses. Die Differenz beider Messungen gibt die Menge der Luft an.

Auf die so erhaltenen Resultate, welche bei guter Ausführung der Wahrheit sehr nahe kommen, gründet man nun die Berechnung, wie unten bei „Berechnung der Analysen" §. 204 gezeigt werden wird.

B. *Verfahrungsweisen auf Grundlage des Gay-Lussac'schen Principes.*

Während bei dem Dumas'schen Verfahren die Substanz nachträglich gewogen wird, deren Dampf einen bekannten Raum unter bestimmten Umständen erfüllt hat, wird bei dem Gay-Lussac'schen Verfahren ermittelt, welchen Raum der Dampf einer zuvor abgewogenen Substanzmenge unter bestimmten Umständen einnimmt. — Man führt die Methode am zweckmässigsten in der von A. W. Hofmann*) empfohlenen Weise aus.

Man bedarf dazu einer oben geschlossenen calibrirten Glasröhre von etwa 1 M. Länge und 15 bis 20 Mm. Weite. Diese Röhre wird sorgfältig mit Quecksilber gefüllt und in einer kleinen Quecksilberwanne umgestülpt, so dass sich oben eine 20 bis 30 Cm. hohe Barometerleere bildet. Die Röhre ist fast in ihrer ganzen Länge von einer 80 bis 90 Cm. langen, 30 bis 40 Mm. weiten Glashülle umgeben, die sich oben — über dem zugeschmolzenen Ende der calibrirten Röhre — zu einem Zuleitungsrohre von mässiger Weite verengt, welche rechtwinklig umgebogen ist. Unten ist die Glashülle durch einen Stopfen verschlossen, durch dessen mittlere weitere Bohrung die calibrirte Röhre hindurchgeht, während eine zweite engere Bohrung eine Abzugsröhre umschliesst. Die Glashülle dient dazu, das innere Rohr auf eine bestimmte höhere Temperatur zu bringen und darin zu erhalten. Zu dem Ende leitet man durch die obere rechtwinklig gebogene Röhre Dämpfe einer Flüssigkeit von constantem und geeignet hohem Siedepunkte ein (Wasser,

*) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 1. 198, — Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 83.

Anilin etc.). Bei Anwendung von Wasser lässt man die Dämpfe aus der Abzugsröhre frei entweichen, — bei Anwendung von Anilin oder einer anderen Flüssigkeit aber verbindet man die Röhre mit einem geeigneten Kühlapparate. Hofmann hat sich durch directe Beobachtung überzeugt, dass auf diese Weise, bei hinreichend rascher Dampfentwickelung, der Raum zwischen der Glashülle und dem calibrirten Rohre, und somit auch dieses letztere, constant die Siedetemperatur der angewandten Flüssigkeit besitzt, so dass eine Temperaturbeobachtung während des Versuches unnöthig ist.

Bei Ausführung der Methode wägt man die Flüssigkeit, deren Dampfdichte bestimmt werden soll, in einem ganz kleinen Fläschchen ab, welches aus einem Stückchen eines dünnen Glasröhrchens dargestellt und mit eingeriebenem Glasstöpselchen verschlossen ist. Die Grösse der Fläschchen wählt man entsprechend der Natur der Flüssigkeit; die kleinsten mögen 10, die grössten 100 Milligramm Wasser fassen. Das gewogene Fläschchen lässt man nun in der Barometerröhre aufsteigen. Häufig springt das Stöpselchen schon ab, sobald das Fläschchen in die Toricelli'sche Leere gelangt. Gleichgültig ob dies geschehen oder nicht, beginnt man jetzt mit der Erwärmung, indem man Wasserdampf, Anilindampf oder den Dampf einer anderen Flüssigkeit von constantem Siedepunkt, den man in einem Glas- oder Kupfergefäss entwickelt, durch die obere Röhre der Glashülle einleitet. Nach kurzer Zeit springt nunmehr das Stöpselchen von dem Fläschchen ab, wenn es richtig eingeschliffen war, die Flüssigkeit tritt aus und verwandelt sich in Dampf und die Quecksilbersäule im Barometerrohre sinkt. Wenn der Dampf den Zwischenraum zwischen Barometerrohr und Glashülle genügend lange durchströmt hat, Temperaturconstanz eingetreten ist und der Quecksilberstand in dem Barometerrohre sich nicht mehr ändert, so schreitet man zu den Ablesungen und notirt den Barometerstand und den Stand des Quecksilbers innerhalb und ausserhalb der Barometerröhre. Zur Ablesung des letzteren ist es bequem, wenn die Barometerröhre ausser der Eintheilung in Cubikcentimeter noch eine Millimetertheilung hat. — Die Temperatur des Dampfes und des Quecksilbers ist — wie oben erwähnt — gleich der des Siedepunktes der Flüssigkeit, deren Dämpfe zur Erhitzung gedient haben, bei dem herrschenden Barometerstand. — Bei der Berechnung, auf welche ich im §. 204 zurückkommen werde, muss — wenn man bei höherer Temperatur gearbeitet hat — die Spannkraft der Quecksilberdämpfe berücksichtigt werden und ebenso die Temperatur des Quecksilbers. In Betreff des letzteren Punktes ist eine kleine Ungenauigkeit nicht zu vermeiden, da die mittlere Temperatur des Quecksilbers nicht berücksichtigt werden kann, welche da herrscht, wo das erhitzte Quecksilber innerhalb der Glashülle und das nicht erhitzte unterhalb derselben an einander stossen. Von irgend erheblichem Einfluss auf das Ergebniss aber ist dieser Umstand nicht.

Die Vortheile, welche das Hofmann'sche Verfahren bietet, sind erheblich, denn es gestattet nach dem Gay-Lussac'schen Principe Gasvolumgewichte auch bei höheren Temperaturen zu bestimmen, ohne dass man irgendwie durch die giftigen Quecksilberdämpfe belästigt würde, — die Dampfatmosphäre bietet eine Temperaturconstanz, wie sie auf andere Weise schwer zu erreichen ist und die Beobachtung des Gasvolums lässt sich mit grosser Genauigkeit bewirken. Der grösste Vortheil aber ist der, dass man unter so geringem Druck, der sich bis auf 20 und selbst 10 Cm. herabstimmen lässt, bei verhältnissmässig niedrigen Temperaturen arbeiten kann. Für viele Körper, die bei 120° und selbst bei 150° C. (nach A. Schröder sogar bei 182° C.) sieden, genügt unter diesen Umständen die Anwendung von Wasserdampf, und der Dampf des bei 185° C. siedenden Anilins ist heiss genug, um das Gasvolumgewicht des Anilins selbst, des bei 198° C. siedenden Toluidins und des bei 218° siedenden Naphtalins (nach A. Schröder selbst des bei 270° siedenden Cumarins) mit Sicherheit zu ermitteln *).

Fig. 75.



Eine etwas veränderte Form des Hofmann'schen Apparates hat H. Wichelhaus**) empfohlen. Fig. 75 stellt den von ihm angewandten Apparat dar.

a ist ein Schliffstück, das an das Barometerrohr passt und in der Quecksilberwanne aufgeschoben wird, nachdem die Substanz eingeführt ist. Dasselbe bleibt, mit Quecksilber gefüllt, an dem langen Rohre hangen, macht also mit demselben zusammen ein Heberrohr aus und gestattet, dasselbe ganz in die Dampfhülle einzuführen und ohne Wanne weiter zu ar-

*) In Betreff der sinnreichen Art, in welcher sich A. Schröder des Hofmann'schen Apparates zur Bestimmung des Krystallwassergehaltes in Salzen etc. bedient, vergl. Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 4. 471, — Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 98.

**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1870. 166, — Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 496.

beiten. Die Rücksicht auf verschieden erwärmte Quecksilbersäulen fällt dadurch fort.

Das durch die Erwärmung verdrängte Quecksilber fliesst aus der engen Oeffnung des Schliffstückes ab und geht mit den Dämpfen durch das Rohr *e* in den Kühler und in die Vorlage. Die Linie *b* bezeichnet den constanten Punkt auf der in Cubikcentimeter und Millimeter getheilten Röhre, der ein- für allemal zur Ablesung der zurückbleibenden Quecksilbersäule benutzt wird. Das äussere Rohr *d* hat die Form eines unten erweiterten Cylinders, damit das zu erzeugende Dampfvolumen nicht zu gross sei. Das Ganze ruht auf einem grossen Kork *c*, aus dem das Leitungsrohr *e* noch oberhalb der Tischfläche austritt. Das innere Rohr muss unweit seines zugeschmolzenen Endes durch einen mit Ausschnitten versehenen Kork in dem äusseren befestigt werden, wie es die Zeichnung erkennen lässt; denn wollte man es auf dem Schliffstück ruhen lassen, so würde dies leicht zerbrechen.

Andere Methoden, welche ebenfalls auf dem Gay-Lussac'schen Principe beruhen, haben Hugo Schiff*), W. M. Watts**) und Andere angegeben.

C. Auf einem von dem Gay-Lussac'schen etwas abweichenden Principe beruhen die Methoden der Dampfdichtebestimmung von Grabowski***) und Landolt†). Bei dem Verfahren von Grabowski erhitzt man zwei gleiche, anfangs mit Quecksilber gefüllte Röhren in gemeinschaftlichem Luftbade auf übereinstimmende Temperatur. Die eine der Röhren nimmt das mit der gewogenen Substanz gefüllte Kügelchen oder Fläschchen auf. Sobald die Dämpfe der Flüssigkeit den Zustand überhitzten Dampfes angenommen haben, leitet man so lange trockene Luft in die andere Röhre, bis die Luft das gleiche Volum mit dem Dampfe zeigt. Diese Gleichheit muss dann, falls nicht Dissociation eintritt, bei Steigerung der Temperatur fortbestehen, ebenso beim Abkühlen bis zu der Temperatur, für welche die untere Grenze der normalen Dampfdichte eintritt. Nach vollständigem Erkalten wird die angewandte Luftmenge auf bekannte Weise ermittelt, woraus sich dann die Dampfdichte der untersuchten Substanz einfach ergibt.

Während sich so bei Grabowski's Methode die Menge der Normalsubstanz (Luft) nach der zu prüfenden richtet, bestimmt Landolt umgekehrt das Gewicht der zu prüfenden Substanz nach der Menge der Normalsubstanz (Wasser oder Chloroform). Die unmittelbare Volumvergleichung unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen haben beide mit einander gemein. — Eine Beurtheilung beider Methoden hat

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 321.
**) Daselbst 7. 82.
***) Daselbst 5. 338.
†) Daselbst 11. 322.

L. Pfaundler*) gegeben und dabei eine Modification des Grabowski'schen Apparates (Dampferhitzung statt Luftbad und andere Art der Luftzuleitung) empfohlen. In Betreff der Details verweise ich auf die Originalabhandlung.

D. Bunsen's Methode**) beruht auf dem bekannten Principe, dass man das specifische Gewicht von Gasen und Dämpfen kennt, wenn man ihr Gewicht bei gleichem, unter denselben Bedingungen hergestelltem Volumen kennt, ist aber in der Anwendung desselben ganz originell. Man gebraucht dazu drei, beziehungsweise zwei Glasröhren, welche bis auf Hundertel eines Cubikcentimeters in ihrem Rauminhalte übereinstimmen, und deren Glasmasse dabei bis auf Bruchtheile eines Milligramms ein und dasselbe Gewicht hat. Bunsen wendet dabei einen luftdichten Verschluss von so einfacher Einrichtung an, dass es möglich wird, dieselben ein- für allemal gewogenen Röhren beliebig oft zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von Gasen wie von Dämpfen benutzen zu können. Zur Erhitzung dient ein von Bunsen eigens construirtes grosses Luftbad, welches gestattet für eine lange Zeitdauer fast völlig constante Temperaturen herzustellen.

Die Methode, deren Einzelheiten a. a. O. aufs Genaueste beschrieben sind, hat das Eigenthümliche, dass man durch sie stets unter Benutzung derselben Röhren das specifische Gewicht von Gasen und Dämpfen durch einfache Bestimmung zweier Gewichtsdifferenzen erhält, ohne dass es erforderlich ist, das Volumen, den Druck und die Temperatur der Dämpfe und Gase zu kennen. Die Genauigkeit der Resultate, welche Bunsen erhielt, ist so gross, dass bei Kohlensäure wie bei Aetherdampf die Differenzen erst in der dritten Decimale ihren Ausdruck finden, aber die Ausführung der Methode erfordert einen hohen Grad von Uebung in Herstellung von Glasapparaten und grosses Geschick.

E. Die Bestimmung der Dampfdichte von Körpern von sehr hohen Siedepunkten geschieht nach der Methode von Deville und Troost***), in Betreff deren ich auf die Originalabhandlung verweise.

§. 195.

3. Eine grosse Anzahl indifferenter Körper lassen sich mit Basen oder Säuren schlechterdings nicht verbinden, oder nur zu Verbindungen, aus denen sich das Aequivalent nicht gut ableiten lässt. In solchen Fällen bestimmt man das Aequivalent derselben, indem man durch Einwirkung von Säuren, Basen, Halogenen etc. Spaltungs-, Substitutions- oder sonstige Umwandlungsproducte darstellt, deren Aequivalent bekannt ist

*) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 5. 575, — Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 100.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 1.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 42.

oder bestimmt werden kann, — oder man erschliesst es aus der Bildungsweise der fraglichen Verbindung. Man nimmt in diesen Fällen dasjenige Aequivalent als das richtige an, welches die einfachste Erklärung der Entstehungs- und der Zersetzungsprocesse gestattet. — Diese Art der Aequivalentbestimmung greift demnach tief in die organische Chemie ein und kann, da sich allgemein anwendbare Verfahrungsweisen nicht angeben lassen, hier nicht weiter besprochen werden.

Zweite Unterabtheilung.

Berechnung der Analysen.

Ebenso wie bei der praktischen Ausführung der Analyse Kenntnisse in der allgemeinen Chemie vorausgesetzt wurden, so setzen wir hier das Verständniss der allgemeinen stöchiometrischen Gesetze einerseits, sowie die Kenntniss der einfachsten Rechnungsarten andererseits voraus. — Es ist ein grosser Irrthum, wenn man glaubt, um chemische Berechnungen ausführen zu können, müsse man ein guter Mathematiker sein. Man mag die Versicherung hinnehmen, dass man mit klarer Ueberlegung, mit Kenntniss der Decimalbrüche und der einfacheh Gleichungen alle gewöhnlicheren Berechnungen auszuführen im Stande ist. — Ich sage dies nicht etwa, um junge Chemiker und Pharmaceuten von dem höchst wichtigen Studium der Mathematik abzuhalten, sondern nur in der Absicht, Solchen, welche nicht Gelegenheit hatten, tiefer in diese Wissenschaft einzudringen, die Scheu zu benehmen, welche sie, wie mich die Erfahrung lehrte, häufig vor chemischen Berechnungen hegen. — Ich habe aus diesem Grunde alle im Folgenden anzustellenden Berechnungen auf möglichst verständliche Art und ohne Logarithmen ausgeführt.

I. Berechnung des gesuchten Bestandtheils aus der gefundenen Verbindung, und Darstellung des Gefundenen in Procenten.

§. 196.

Wie sich aus den in der „Ausführung der Analyse“ beschriebenen Bestimmungs- und Trennungsmethoden ergibt, werden die Körper, deren Gewicht man bestimmen will, zuweilen als solche, meistens aber in Ver-

bindungen von bekannter Zusammensetzung abgeschieden. — In der Regel pflegt man die Resultate auf 100 Thle. Substanz zu berechnen, weil man dadurch eine deutlichere Uebersicht über dieselben erhält. Wurden die Bestandtheile unverbunden ausgeschieden, so kann dies geradezu geschehen, hat man sie aber in einer Verbindung abgeschieden, so muss man aus dieser erst den gesuchten Bestandtheil berechnen.

1. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz als solche abgeschieden wurde.

a. *Bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die durch Wägung bestimmt wurden.*

§. 197.

Bei diesen ist die Berechnung so einfach, dass ich sie nur der Vollständigkeit wegen durch ein Beispiel erläutere.

Man hat Quecksilberchlorür analysirt und das Quecksilber als Metall abgeschieden (§. 118. 1.). — 2,945 Grm. Quecksilberchlorür gaben 2,499 Grm. Quecksilber:

$$2{,}945 : 2{,}499 = 100 : x$$
$$x = 84{,}85$$

d. h. nach unserer Analyse enthalten 100 Thle. Quecksilberchlorür 84,85 Thle. Quecksilber und demnach 15,15 Chlor.

Da man bereits weiss, dass das Quecksilberchlorür aus 2 Aeq. Quecksilber und 1 Aeq. Chlor zusammengesetzt ist, und die Aequivalentzahlen beider Elemente bekannt sind, so kann man hieraus die wahre procentische Zusammensetzung berechnen. — Analysirt man nun Substanzen von bekannter Zusammensetzung zur Uebung, so pflegt man, um die Genauigkeit der Analyse mit Leichtigkeit überschauen zu können, das gefundene und berechnete Resultat neben einander zu stellen, z. B.:

	gefunden	berechnet (vergl. §. 84 b.)
Quecksilber .	84,85 . . .	84,94
Chlor . . .	15,15 . . .	15,06
	100,00	100,00

b. *Bei Gasen, die gemessen wurden.*

§. 198.

Hat man ein Gas durch Messung bestimmt, so muss man, ehe man es auf Gewichtsprocente berechnen kann, wissen, welcher Gewichtsmenge das gefundene Volumen entspricht. Da man nun durch genaue Versuche

ermittelt hat, wieviel bestimmte Volumina eines Gases wiegen, so ist auch diese Rechnung eine einfache Regel-de-Tri-Aufgabe, sofern man Gelegenheit hat, das Gas unter denselben Umständen zu messen, auf welche sich das durch frühere Versuche gefundene Verhältniss des Volums zum Gewicht bezieht. — Die Umstände aber, welche hier in Betracht kommen, sind:

Temperatur und Luftdruck.

Ausserdem kann noch die

Spannung des Wasserdampfes

in Betracht kommen, sofern man sich des Wassers als Sperrflüssigkeit bedient hat oder überhaupt das Gas feucht gemessen wurde.

In der am Ende des Buches befindlichen Tabelle Nr. 5 nun, in welcher angegeben ist, wieviel Gramm je 1 Liter der dort genannten Gase wiegt, ist eine Temperatur von 0° und ein Luftdruck von 0,76 Meter Quecksilber angenommen. Wir müssen demnach vor Allem sehen, wie man bei anderen Temperaturgraden und anderem Barometerstande gemessene Gasvolumina auf 0° und 0,76 Barometerstand zurückführt.

α. Reduction eines Gasvolums von beliebiger Temperatur auf 0° oder eine beliebige andere Temperatur zwischen 0° und 100° C.

Man nahm früher, wie bekannt, in Bezug auf die Ausdehnung der Gase folgende Sätze allgemein an:

1) Alle Gase dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichviel aus.
2) Die Ausdehnung eines und desselben Gases zwischen denselben Temperaturgrenzen ist unabhängig von seiner anfänglichen Dichtigkeit.

Wenngleich nun die Richtigkeit dieser Annahmen durch die genauen Untersuchungen von Magnus und von Regnault nicht völlig bestätigt wurde, so kann man sich bei Temperaturreductionen derjenigen Gase, welche bei Analysen am häufigsten gemessen werden, doch immer noch getrost an die alten Sätze halten, indem gerade für diese Gase die Ausdehnungscoëfficienten kaum von einander abweichen, und indem die Gase niemals unter bedeutend verschiedenem Drucke gemessen werden.

Als den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdehnungscoëfficient der Gase, d. h. als die Grösse, um welche sich Gase ausdehnen, wenn sie vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt werden, haben wir nach den eben genannten Untersuchungen

0,3665

anzunehmen. Demnach dehnen sich die Gase für jeden Grad des Celsius'schen Thermometers um $\frac{0,3665}{100}$, d. i. um 0,003665 ihres Volumens aus.

Fragen wir somit, wieviel Raum nimmt 1 Cubikcentimeter Gas von 0^0 bei 10^0 C. ein, so finden wir

$$1 \times (1 + 10 \times 0{,}003665), \text{ d. i. } = 1{,}03665.$$

Fragt man, wieviel 100 CC. von 0^0 bei 10^0 C., so findet man

$$100 \times (1 + 10 \times 0{,}003665), \text{ d. i.}$$
$$100 \times 1{,}03665, \text{ d. i. } 103{,}66500.$$

Fragt man, wieviel 1 CC. von 10^0 C. bei 0^0, so findet man

$$\frac{1}{1 + 10 \times 0{,}003665}, \text{ d. i. } = 0{,}965.$$

Wieviel sind 103,665 CC. von 10^0 C. bei 0^0?

$$\frac{103{,}665}{1 + 10 \times 0{,}003665} = 100.$$

Fasst man die Berechnungsweisen allgemein, so lassen sie sich also ausdrücken.

Will man ein Gasvolum von einer niedrigeren Temperatur auf eine höhere berechnen, so sucht man zuerst, indem man zu 1 das durch Multiplication der Gradeunterschiede mit 0,003665 erhaltene Product addirt, die Ausdehnung für die Volumeinheit, und multiplicirt alsdann die so gewonnene Zahl mit der gegebenen Menge der Volumeinheiten. Reducirt man umgekehrt ein Gasvolum von höherer Temperatur auf ein solches von geringerer, so hat man die Menge der Volumeinheiten durch oben genannte Zahl zu dividiren; denn (man kann es sich so denken) durch Multiplication mit derselben kam sie ja auf die Grösse, in der sie uns erscheint.

In Betreff der Kohlensäure ist zu bemerken, dass ihr Ausdehnungscoëfficient von dem der Luft und anderer permanenter Gase etwas abweicht. Nach Magnus ist derselbe für 1^0 C. nicht 0,003665, sondern 0,00369, — nach Regnault 0,00371.

β. Reduction eines Gasvolums von gewisser Dichtigkeit auf einen Barometerstand von 0,76 Meter oder einen beliebigen anderen.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze, welches bei nicht condensirbaren Gasen und innerhalb der Druckunterschiede, wie solche bei Gasanalysen vorkommen, volle Geltung hat, sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden. Ein Gas nimmt demnach einen um so grösseren Raum ein, je geringer der Druck ist, der auf ihm lastet, und einen um so geringeren, je grösser dieser ist.

Gesetzt also, ein Gas nehme bei einem Druck von 1 Atmosphäre 10 CC. ein, so wird es bei einem solchen von 10 Atmosphären 1 CC. und bei einem von $^1/_{10}$ Atmosphäre 100 CC. einnehmen.

Nichts kann daher einfacher sein, als die Reduction eines Gases von gegebener Spannung auf den Normalbarometerstand (= 760 Millimeter Quecksilber) oder einen beliebigen anderen, z. B. den bei Gasanalysen öfters angewandten von 1000 Millimetern.

Nehmen wir an, ein Gas nehme bei einem Barometerstande von 780 Millimeter 100 CC. ein, wie viel wird es bei 760 einnehmen? Jedenfalls mehr, und zwar

$$760 : 780 = 100 : x$$
$$x = 102{,}63.$$

Wieviel betragen 100 CC. Gas, bei 750 Millimeter Quecksilberdruck gemessen, bei 760 Millimeter? Jedenfalls weniger; und zwar

$$760 : 750 = 100 : x$$
$$x = 98{,}68.$$

Wieviel sind 150 CC. Gas bei 760 Mm. gemessen, reducirt auf einen Druck von 1000 Mm.:

$$1000 : 760 = 150 : x$$
$$x = 114.$$

Condensirbare Gase folgen dem Mariotte'schen Gesetze nicht genau, und zwar weichen die am leichtesten condensirbaren Gase am meisten ab. Von condensirbaren Gasen kommt bei den häufiger vorkommenden Untersuchungen namentlich die Kohlensäure in Betracht; doch braucht man bei den geringen Druckdifferenzen, wie sie bei Gasanalysen vorkommen, von der Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze nur bei Analysen Rücksicht zu nehmen, welche sehr hohe Ansprüche an Genauigkeit befriedigen sollen. Bei grösseren Druckdifferenzen werden die Unterschiede schon bemerklicher und es wird z. B. um Kohlensäuregas bei gleichbleibender Temperatur auf sein halbes Volum zu condensiren nicht ein Druck von 2 Atmosphären, sondern — nach Regnault — nur ein solcher von 1,98292 Atmosphären erfordert.

γ. Berechnung eines mit Wasserdampf gesättigten Gases auf sein Volum in trockenem Zustande.

Es ist bekannt, dass das Wasser bei jeder Temperatur ein Bestreben hat, sich in Gas zu verwandeln. Die Grösse dieses Bestrebens (die Spannung des Wasserdampfes), welche einzig und allein von der Temperatur, nicht aber davon, ob das Wasser sich im leeren Raume oder aber in irgend einer Gasatmosphäre befindet, abhängig ist, pflegt man auszudrücken, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angibt, welche dieser Spannung das Gleichgewicht hält. Die folgende Tabelle gibt die Grösse der Spannung für die Temperaturgrade an, welche bei Analysen vorzukommen pflegen (vergl. Magnus, Poggend. Annal. Bd. 61. S. 247).

Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.	Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Hat man demnach ein Gas über Wasser abgesperrt, so ist unter sonst gleichen Umständen sein Volum immer grösser, als wenn es durch Quecksilber abgesperrt wäre, indem eine der Temperatur des Wassers entsprechende Menge Wasserdampf sich dem Gase beimischt, und indem dessen Spannung einem Theile der das Gas zusammendrückenden Luftsäule das Gleichgewicht hält, so dass diese nicht ganz zur Wirkung kommen kann. Will man daher den wahren Druck kennen lernen, unter dem sich das Gas befindet, so muss man von dem scheinbaren den durch die Tension des Wasserdampfes in seiner Wirkung aufgehobenen Theil abziehen.

Gesetzt, wir hätten bei 759 Mm. Barometerstand und einer Temperatur des Sperrwassers von 15° C. 100 CC. Gas gemessen; welches Volum würde es im trocknen Zustande bei normalem Barometerstande einnehmen?

Die Spannung des Wasserdampfes ist nach der Tabelle bei 15° C. = 12,677, also befindet sich das Gas nicht unter dem scheinbaren Drucke

von 759 Mm., sondern unter dem wirklichen von 759 — 12,677, d. i. von 746,323 Mm.

Nunmehr ist unsere Rechnung auf die in β. betrachtete zurückgeführt und wir sagen:

$$760 : 746,323 = 100 : x$$
$$x = 98,20.$$

Hat man nun durch die in α. und β. und respective γ. betrachteten Rechnungen das auf Gewichtsprocente zu berechnende Gas in die Verhältnisse gebracht, auf welche sich die Angaben der Tabelle 5 beziehen, so braucht man nur statt des Volums das Gewicht zu setzen, um alsdann durch einfache Regel-de-Tri-Ansätze sein Ziel zu erreichen.

Wie viel Gewichtsprocente Stickstoff sind in einer analysirten Substanz, wenn 0,5 Grm. 30 CC. trockenes Stickstoffgas bei 0° und 760 Mm. geliefert haben?

In der Tabelle finden wir, dass 1 Liter (1000 CC.) Stickgas von 0° und 760 Mm. 1,25617 Grm. wiegt; wir setzen daher an:

$$1000 : 1,25617 = 30 : x$$
$$x = 0,0377$$

und ferner:

$$0,5 : 0,0377 = 100 : x$$
$$x = 7,54,$$

demnach sind in der untersuchten Substanz 7,54 Gewichtsprocente Stickstoff enthalten.

2. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz in einer Verbindung abgeschieden wurde, oder wenn eine Verbindung aus einem ihrer Bestandtheile bestimmt werden soll.

§. 199.

Hat man eine zu bestimmende Substanz nicht als solche, sondern in einer anderen Form gewogen oder gemessen, z. B. Kohlensäure als kohlensauren Kalk, — Schwefel als schwefelsauren Baryt, — Ammoniak als Stickstoff, — Chlor durch titrirte Jodlösung etc., so muss man, um die Rechnung auf die in 1. betrachtete zurückzuführen, die Quantität des gesuchten Körpers aus der Menge des Gefundenen berechnen.

Um diesen Zweck zu erreichen, kann man entweder einen Regel-de-Tri-Ansatz machen, oder man kann sich abgekürzter Methoden bedienen.

Wir haben Wasserstoff als Wasser gewogen und 1,000 Grm. erhalten; wie viel Wasserstoff ist darin?

Ein Aequivalent Wasser besteht aus:

1 Gewichtstheil Wasserstoff,
8 Gewichtstheilen Sauerstoff,

9 Gewichtstheile Wasser.

Wir setzen demnach an:

$$9 : 1 = 1{,}000 : x$$
$$x = 0{,}11111\ldots$$

Aus dem eben betrachteten Ansatze ergibt sich folgende Gleichung:

$$\frac{1}{9} \times 1{,}000 = x$$

d. i.
$$0{,}11111\ldots \times 1{,}000 = x$$

oder allgemein ausgedrückt:

Wasser × 0,11111 . . . = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?
$517 \times 0{,}11111 = 57{,}444.$

Aus dem oben betrachteten Ansatz ergibt sich ferner folgende Gleichung:

$$\frac{9}{1} = \frac{1{,}000}{x}$$

also
$$9 = \frac{1{,}000}{x}$$

also
$$x = \frac{1{,}000}{9}$$

oder allgemein ausgedrückt:

Wasser dividirt durch 9 = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wieviel Wasserstoff?

$$\frac{517}{9} = 57{,}444.$$

Auf diese Art kann man für eine jede Verbindung constante Zahlen finden, mit denen sie multiplicirt oder dividirt werden muss, damit man den gesuchten Bestandtheil findet (vergl. Tab. 3).

So ergibt sich z. B. der Stickstoff aus dem Platinsalmiak, wenn man denselben durch 15,884 dividirt, oder mit 0,062957 multiplicirt, so der Kohlenstoff aus der Kohlensäure, wenn man dieselbe mit 0,2727 . . . multiplicirt, oder durch 3,666 . . . dividirt.

Diese Zahlen sind schon bei Weitem nicht so einfach und bequem als die, welche wir beim Wasserstoff fanden; sie lassen sich deshalb nicht so gut auswendig behalten. Daher merkt man sich z. B. bei der Kohlensäure besser einen anderen allgemeinen Ausdruck, nämlich den:

$$\frac{\text{Kohlensäure} \times 3}{11} = \text{Kohlenstoff},$$

welcher aus dem Ansatz

$$22 : 6 = \text{gefundene Kohlensäure} : x$$

abgeleitet ist; denn

$$22 : 6 = 11 : 3.$$

Auf eine sehr einfache Art erreicht man den genannten Zweck auch mittelst der hinten angehängten Tab. 4. — Auf dieser Tabelle findet man die Menge des gesuchten Bestandtheils für jede Zahl der gefundenen Verbindung von 1 bis 9, und somit braucht man bloss diese Werthe zu addiren.

So finden wir z. B. bei Wasserstoff:

Gefunden.	Gesucht.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wasser.	Wasserstoff.	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

Daraus ersehen wir also, dass in 1 Theil Wasser 0,11111 Theile Wasserstoff, — in 5 Theilen Wasser 0,55555 Theile Wasserstoff, — in 9 Theilen 1,00000 etc. enthalten ist.

Will man nun wissen, wieviel z. B. in 5,17 Wasser Wasserstoff ist, so findet man dies, indem man die für 5, für $^1/_{10}$ und für $^7/_{100}$ geltenden Zahlen zusammenzählt, also:

$$\begin{array}{r} 0{,}55555 \\ 0{,}011111 \\ 0{,}0077778 \\ \hline 0{,}5744388. \end{array}$$

Warum man die Zahlen in der angegebenen Weise und nicht etwa so

$$\begin{array}{r} 0{,}55555 \\ 0{,}11111 \\ 0{,}77778 \\ \hline 1{,}44444 \end{array}$$

addiren müsse, ergibt sich von selbst; denn auf letztere Art hätten wir ja die für 5, für 1 und für 7 geltenden Werthe zusammengezählt, das heisst, wir hätten gefunden, wie viel in 5 + 1 + 7 = 13, nicht aber wie viel in 5,17 Wasser Wasserstoff enthalten ist. — Aus derselben

Betrachtung ergibt sich, dass man, um den Wasserstoff in 517 Wasser zu finden, die Komma also versetzen muss:

$$\begin{array}{r} 55,555 \\ 1,1111 \\ 0,77778 \\ \hline 57,44388. \end{array}$$

3. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente bei indirecten Analysen.

§. 200.

Aus dem Begriffe einer indirecten Analyse, welcher Bd. I. S. 535 festgestellt ist, geht zur Genüge hervor, dass man für die bei indirecten Analysen vorkommenden Rechnungen keine allgemein gültigen Regeln aufstellen könne. In jedem speciellen Falle muss sich der Verstand den richtigen Weg bahnen. Wir betrachten hier die Art der Berechnung bei den wichtigeren der im fünften Abschnitte angeführten indirecten Scheidungen. Sie mögen als Beispiele dienen für etwaige andere.

a. *Indirecte Bestimmung des Natrons und Kalis.*

Dieselbe wird am besten ausgeführt, indem man die Summe der Chlormetalle und das darin enthaltene Chlor bestimmt.

Die Art der Berechnung ergibt sich aus folgendem Beispiel:

Man habe gefunden 3 Grm. Chlornatrium + Chlorkalium und darin 1,6876 Chlor.

Aeq. des Chlors		Aeq. des K Cl		Gefundenes Chlor
35,46	:	74,59	=	1,6876 : x
		x	=	3,550

Wäre alles Chlor an Kalium gebunden gewesen, so hätten die Chlormetalle 3,550 wiegen müssen. Da sie weniger wiegen, ist auch Chlornatrium zugegen und zwar eine der Differenz, d. i. 3,550 — 3,000 = 0,550 proportionale Menge, welche gefunden wird nach dem Ansatze:

Die Differenz der Aequivalente des K Cl und Na Cl (16,09) verhält sich zu dem Aequivalent des Na Cl (58,50), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen Chlornatrium, also:

$$16,09 : 58,50 = 0,550 : x$$
$$x = 2,000 \text{ Na Cl}$$
$$\text{und } 3 - 2 = 1,000 \text{ K Cl.}$$

Hieraus leitet sich folgende abgekürzte Rechnung ab:

Man multiplicire den Chlorgehalt des Gemenges mit 2,1035, — ziehe von dem Producte ab die Summe der Chlormetalle und multiplicire den Rest mit 3,6358, so findet man das im Salzgemenge enthaltene Chornatrium.

Auch folgende Formel *) führt einfach zum Ziele:

$$74{,}594\ k + 58{,}50\ n = C \text{ (Chloridsumme)}$$
$$35{,}457\ k + 35{,}457\ n = c \text{ (Chlormenge)}$$

k bedeutet wie oft mal das in Grammen ausgedrückte Aequivalent des Chlorkaliums in der in der Substanz vorhandenen Chlorkaliummenge enthalten ist, also auch wie oft das Aequivalent des Kaliums in der darin vorhandenen Kaliummenge oder das Aequivalent des Chlors in der an Kalium gebundenen Chlormenge enthalten ist.

n ist die *k* entsprechende Grösse für Natrium.

Also drückt 74,594 *k* das vorhandene Chlorkalium aus.
Ebenso „ 58,500 *n* „ „ Chlornatrium „
35,457 *k* entspricht dem an Kalium
und 35,457 *n* dem an Natrium gebundenen Chlor.

Wenn mit *C* die Chloridsumme und mit *c* die Gesammtchlormenge bezeichnet wird, so ergeben sich die obigen Gleichungen.

Aus diesen resultirt

$$n = \frac{C - 74{,}594\ k}{58{,}500} = \frac{c - 35{,}457\ k}{35{,}457}$$

und daraus

$$k = \frac{C - 1{,}6499\ c}{16{,}094}.$$

Die gesuchte Chlorkaliummenge ist dann:

$$KCl = 74{,}594\ k = 4{,}634895\ C - 7{,}647048\ c.$$

b. *Indirecte Bestimmung des Strontians und Kalks.*

Dieselbe kann ausgeführt werden, indem man die Summe der kohlensauren Salze und die darin enthaltene Kohlensäure bestimmt (§. 154. 8.). Gesetzt wir hätten gefunden 2 Grm. kohlensaure Salze und darin 0,7383 Kohlensäure:

Aeq. der CO_2		Aeq. des SrO, CO_2		Gefundene CO_2
22	:	73,75	=	0,7383 : *x*
		x	=	2,47498.

*) Kretschy, Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 44. — Ein Schreibfehler, der sich in derselben befindet, ist in obiger Formel corrigirt.

D. h. wäre alle Kohlensäure an Strontian gebunden, so hätten die kohlensauren Salze wiegen müssen 2,47498 Grm. Das Mindergewicht = 0,47498 ist proportional dem vorhandenen kohlensauren Kalk, und es ergibt sich letzterer aus dem Ansatze:

Die Differenz der Aequivalente des SrO, CO_2 und des CaO, CO_2 (23,75) verhält sich zu dem Aequivalente des CaO, CO_2 (50), wie die gefundene Differenz zu dem vorhandenen kohlensauren Kalk, also

$$23{,}75 : 50 = 0{,}47498 : x$$
$$x = 1$$

Also bestand obiges Gemenge aus 1 Grm. kohlensaurem Kalk und 1 Grm. kohlensaurem Strontian.

Aus der Auseinandersetzung lässt sich folgende abgekürzte Rechnung ableiten:

Man multiplicire die gefundene Kohlensäure mit 3,3523, ziehe von dem Producte die Summe der kohlensauren Salze ab und multiplicire den Rest mit 2,10526, so findet man den kohlensauren Kalk.

c. *Indirecte Bestimmung des Chlors und Broms* (§. 169. 1.).

Gesetzt das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber hätte 2 Grm. gewogen, und die Gewichtsabnahme beim Ueberleiten des Chlors 0,100 Grm. betragen. Wie viel Chlor und wie viel Brom ist in dem Gemenge?

Hierbei hat man sich bloss zu vergegenwärtigen, dass die Gewichtsabnahme nichts anderes ist, als der Unterschied im Gewichte zwischen dem zuerst da gewesenen Bromsilber und dem an seine Stelle getretenen Chlorsilber, um ohne Mühe folgenden Ansatz zu verstehen: Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Chlorsilbers und Bromsilbers verhält sich zum Aequivalent des Bromsilbers wie die gefundene Gewichtsabnahme zu x, d. i. zu dem in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilber, demnach in Zahlen:

$$44{,}49 : 187{,}88 = 0{,}1 : x$$
$$x = 0{,}422297.$$

In den 2 Grm. des Gemenges sind also 0,422297 Grm. Bromsilber, demnach 2 — 0,422297 = 1,577703 Grm. Chlorsilber enthalten gewesen.

Als allgemeine Regel ergibt sich aus dieser Entwickelung, dass man die gefundene Gewichtsabnahme nur mit $\frac{187{,}88}{44{,}49}$, d. i. mit 4,22297 zu multipliciren brauche, um die Quantität des in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilbers zu finden. — Kennt man aber die Menge des Bromsilbers, so kennt man auch die des Chlorsilbers, und aus diesen Daten berechnet man alsdann nach §. 199 die Mengen und nach §. 196 die Gewichtsprocente des Broms und Chlors.

Anhang zu I.

Mittlere Werthe, Verlust und Ueberschuss bei Analysen.

§. 201.

Wenn man bei der Analyse einer Substanz einen Bestandtheil aus dem Verlust bestimmt, d. i. wenn man seine Menge dadurch findet, dass man die Summe der übrigen von dem Ganzen abzieht, so ist es ersichtlich, dass man bei Berechnung auf Gewichtsprocente immer 100 als Summe bekommen muss. Jeder Verlust oder Ueberschuss, den man bei Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erhalten hat, trifft hier den einen aus dem Verlust bestimmten Bestandtheil, daher solche Bestimmungen nur dann hinlängliche Genauigkeit bieten, wenn die übrigen Bestandtheile mit gutem Resultat bestimmt wurden. Die Genauigkeit wird, wie leicht zu ersehen, um so grösser sein, je geringer die Anzahl der direct bestimmten Bestandtheile.

Hat man hingegen jeden Bestandtheil besonders bestimmt, so müsste man bei absolut genauen Resultaten in der Summe der einzelnen die Menge des Ganzen haben. Da aber, wie wir oben (§. 96) gesehen haben, jede Analyse mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet ist, so wird man in Wirklichkeit bei Berechnung auf Gewichtsprocente bald mehr, bald weniger als 100 bekommen.

Auch in solchem Falle hat man die gefundenen Resultate geradezu anzuführen.

So fand z. B. Pelouze bei der Analyse des chromsauren Chlorkaliums:

Kalium	21,88
Chlor	19,41
Chromsäure	58,21
	99,50

So fand Berzelius bei Analyse des Uranoxyd-Kalis:

Kali	12,8
Uranoxyd	86,8
	99,6

So fand Plattner bei der Analyse des Magnetkieses:

	von Fahlun	von Brasilien
Eisen	59,72	59,64
Schwefel	40,22	40,43
	99,94	100,07.

Nicht zu gestatten ist es, den etwaigen Verlust oder Ueberschuss auf die sämmtlichen Bestandtheile nach Verhältniss zu vertheilen, weil er ja niemals von den einzelnen Bestimmungen in gleichem Maasse herrührt, und weil man durch solches Umrechnen Anderen die Möglichkeit benimmt, die Genauigkeit der Analyse zu beurtheilen. — Man braucht sich des Geständnisses nicht zu schämen, dass man etwas zu wenig oder zu viel bekommen hat, sofern der Verlust oder Ueberschuss innerhalb gewisser Grenzen liegt, die bei verschiedenen Analysen verschieden sind, und welche Kundige stets zu beurtheilen wissen.

Hat man eine Analyse zwei- oder mehrmal gemacht, so pflegt man in der Regel den mittleren Werth als das richtigste Resultat anzunehmen. Dass ein solcher um so mehr Vertrauen verdient, je weniger er von den einzelnen Resultaten (welche immer entweder vollständig oder wenigstens in Betreff des Maximums und Minimums angeführt werden müssen) abweicht, liegt auf der Hand.

Da die Genauigkeit einer Analyse nicht abhängig ist von der Menge der angewandten Substanz, sofern man nur überhaupt nicht allzu geringe Mengen in Arbeit nahm, so hat man bei Bestimmung von Mittelwerthen diese unabhängig von den Mengen der zur Analyse verwandten Substanz zu machen, d. h. man muss nicht die Substanzmengen einerseits und die Gewichte des darin bestimmten Bestandtheils andererseits addiren und auf diese Art den Procentgehalt bestimmen, sondern man muss aus jeder einzelnen Analyse den Procentgehalt berechnen, und aus diesen Resultaten das Mittel ziehen.

Gesetzt eine Substanz AB enthielte 50 Proc. A. — Wir hätten bei zwei Analysen folgende Resultate erhalten:

1) 2 Grm. AB gaben 0,99 Grm. A.
2) 50 Grm. AB gaben 24,00 Grm. A.

Aus Analyse 1. ergibt sich, dass AB enthält	49,50	Proc. A,
„ „ 2. „ „ „ AB „	48,00	„ „
Summa	97,50	Proc. A.
Mittel	48,75	„ „

Falsch wäre es, zu sagen:

$$2 + 50 = 52 \text{ AB gaben } 0{,}99 + 24{,}0 = 24{,}99 \text{ A},$$

also enthalten 100 AB . . . 48,06 A, — denn man sieht leicht ein, dass bei dieser Art der Berechnung der Einfluss der besseren Analyse 1. auf den Mittelwerth, wegen der verhältnissmässig geringen Substanzmenge, so gut wie vollständig vernichtet wird.

II. Aufstellung empirischer Formeln.

§. 202.

Wenn man eine Verbindung in Hinsicht auf ihre procentische Zusammensetzung kennt, so kann man dafür eine sogenannte empirische Formel finden, d. h. man kann das relative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile in Aequivalenten ausdrücken, in einer Formel, welche, wenn man sie wieder auf Gewichtsprocente berechnet, Zahlen gibt, die mit den gefundenen ganz oder nahezu übereinstimmen. — Auf die Aufstellung solcher empirischen Formeln bleiben wir bei allen den Substanzen beschränkt, bei welchen sich das Aequivalent nicht bestimmen lässt, z. B. bei Holzfaser, bei allen gemengten Substanzen etc.

Das Verständniss des sehr einfachen Verfahrens wird sich aus folgenden Betrachtungen ohne Mühe ergeben.

Wenn man in Kohlensäure die relative Anzahl der Aequivalente finden wollte, wie würde man verfahren?

Man würde sagen:

Das Aequivalent des Sauerstoffs verhält sich zu der Sauerstoffmenge im Aequivalent der Kohlensäure, wie sich 1 verhält zu x, d. i. zu der Anzahl der Sauerstoffäquivalente in der Kohlensäure, also

$$8 : 16 = 1 : x$$
$$x = 2.$$

Auf dieselbe Art würde man die Anzahl der Kohlenstoffäquivalente finden durch den Ansatz:

$$\underset{\text{(Aeq. des C)}}{6} : \underset{\text{(Kohlenstoff in 1 Aeq. Kohlensäure)}}{6} = 1 : x$$
$$x = 1.$$

Setzen wir jetzt den Fall, wir wüssten das Aequivalent der Kohlensäure nicht, sondern nur die procentische Zusammensetzung,

27,273	Kohlenstoff
72,727	Sauerstoff
100,000	Kohlensäure,

so muss sich doch das relative Verhältniss der Aequivalente herausstellen, wenn wir auch irgend eine beliebige Zahl als Aequivalent annehmen, z. B. 100.

Machen wir nun unter dieser Voraussetzung die obigen Ansätze, so bekommen wir:

8	:	72,727	= 1 : x
(Aeq. des O)		(Sauerstoffmenge im angenommenen Aeq. 100)	
		x	= 9,0910,

und ferner

6	:	27,273	= 1 : x
(Aeq. des C)		(Kohlenstoffmenge im angenommenen Aeq. 100)	
		x	= 4,5455.

Wir sehen, die Zahlen, welche das Verhältniss der Sauerstoff- und Kohlenstoffäquivalente ausdrücken, haben sich geändert, das Verhältniss aber ist geblieben; denn

$$4{,}5455 : 9{,}0910 = 1 : 2.$$

Allgemein lässt sich demnach das Verfahren also ausdrücken:

Man nimmt eine beliebige Zahl, am bequemsten 100, als Aequivalent der Verbindung an, und sucht, wie oft die Aequivalentzahl eines jeden Bestandtheiles in der Menge desselben Bestandtheiles enthalten ist, welche sich für das angenommene Aequivalent der Verbindung ergibt. Hat man auf diese Art die das Verhältniss ausdrückenden Zahlen gefunden, so ist, wenn man will, die empirische Formel schon fertig. Man pflegt sie jedoch der Uebersichtlichkeit wegen auf den möglichst einfachen Ausdruck zu bringen.

Nehmen wir nun ein etwas complicirteres Beispiel vor, z. B. die Berechnung der empirischen Formel für Mannit.

Die procentische Zusammensetzung des Mannits ist:

39,56	Kohlenstoff
7,69	Wasserstoff
52,75	Sauerstoff
100,00.	

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

6	:	39,56	=	1 : x
		x	=	6,593
1	:	7,69	=	1 : x
		x	=	7,690
8	:	52,75	=	1 : x
		x	=	6,593

Wir haben nunmehr, wenn wir wollen, schon die empirische Formel für den Mannit, nämlich:



$$C_{6,593}\, H_{7,690}\, O_{6,593}.$$

Man sieht auf den ersten Blick, dass die Anzahl der Kohlenstoff- und die der Sauerstoffäquivalente gleich ist, und es fragt sich jetzt, ob man die gefundenen Verhältnisse nicht durch kleinere Zahlen ausdrücken könne.

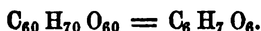
Diese Frage wird durch ein einfaches Rechenexempel beantwortet, welches auf verschiedene, am bequemsten aber auf folgende Weise angesetzt werden kann:

$$6{,}593 : 7{,}690 = 60 : x$$

(statt 60 könnte jede andere Zahl als drittes Glied der Proportion gesetzt werden, aber die genannte ist sehr passend, weil die meisten Zahlen darin aufgehen)

$$x = 70.$$

Wir haben demnach als einfachere Formel



$$C_{60} H_{70} O_{60} = C_6 H_7 O_6.$$

Die oben angeführte procentische Zusammensetzung des Mannits war die berechnete, also blieb über die Formel kein Zweifel. Nehmen wir jetzt die Resultate einer wirklichen Analyse desselben.

Oppermann erhielt von 1,593 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 2,296 Kohlensäure und 1,106 Wasser. Daraus berechnet sich:

39,31	Kohlenstoff
7,71	Wasserstoff
52,98	Sauerstoff
100,00;	

und wenn wir die obigen Ansätze machen, so erhalten wir als ersten Ausdruck der empirischen Formel



$$C_{6,552} H_{7,710} O_{6,622}$$

und durch den Ansatz

$$6{,}552 : 7{,}710 = 6{,}0 : x$$

finden wir $x = 7{,}06.$

Betrachtet man nun diese Zahlen, so findet man, dass 7,06 ohne Ungenauigkeit mit 7,00 vertauscht werden könne, sowie dass der Unterschied zwischen 6,552 und 6,622 so gering, dass beide gleich zu setzen. Man kommt somit durch diese Betrachtungen ebenfalls zu der Formel



$$C_6 H_7 O_6,$$

und den Prüfstein, ob die Formel recht ist, gibt nun die Zurückberechnung der Formel auf Procente ab. Je weniger die berechneten Procente von den gefundenen abweichen, um so mehr hat man Grund, die Formel als richtig zu betrachten. Weichen beide mehr ab, als durch die Fehlergrenzen der Methoden erklärlich ist, so hat man Ursache, die Formel als falsch zu betrachten und eine andere aufzustellen; denn man sieht leicht ein, dass für eine Substanz, sofern man ihr Aequivalent nicht kennt, aus einer und derselben oder aus sehr nahe übereinstimmenden Analysen verschiedene Formeln berechnet werden können, weil die gefundenen Zahlen niemals absolut richtig, sondern immer nur Annäherungen sind.

Z. B. bei Mannit:

berechnet für		berechnet für		gefunden
C_6	39,56	C_8	39,67	39,31
H_7	7,69	H_9	7,44	7,71
O_6	52,75	O_8	52,89	52,98
	100,00		100,00	100,00

III. Aufstellung rationeller Formeln.

§. 203.

Kennt man ausser der procentischen Zusammensetzung auch das Aequivalent einer Substanz, so kann man dafür eine rationelle Formel aufstellen, d. h. eine solche, welche nicht nur das relative Verhältniss der Aequivalente, sondern auch ihre absolute Menge in einem Aequivalente der Verbindung ausdrückt.

Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

1. Bestimmung der rationellen Formel der Unterschwefelsäure.

Durch die Analyse ist gefunden, erstens die procentische Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, zweitens die procentische Zusammensetzung des unterschwefelsauren Kalis, nämlich:

Schwefel . . .	44,44	Kali	39,562
Sauerstoff . .	55,56	Unterschwefelsäure .	60,438
Unterschwefelsäure	100,00	Unterschwefelsaures Kali	100,000

(Aequivalent des Kalis = 47,13.)

Aus dem Ansatze

$$39{,}562 : 60{,}438 = 47{,}13 : x$$
$$x = 72$$

ergibt sich als x die Summe der Aequivalentzahlen der in der Unterschwefelsäure enthaltenen Bestandtheile, d. i. das Aequivalent der Unterschwefelsäure.

Wir brauchen jetzt bei der weiteren Berechnung kein hypothetisches Aequivalent mehr anzunehmen, wie wir dies §. 202 bei Mannit thun mussten, denn wir kennen ja das rechte, und können somit gleich ansetzen:

$$100 : 44{,}44 = 72 : x$$
$$x = 32,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Schwefels, und ferner

$$100 : 55{,}56 = 72 : x$$
$$x = 40,$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Sauerstoffs.

In 32 ist aber die Aequivalentzahl des Schwefels, d. i. 16, zweimal, — und in 40 die Aequivalentzahl des Sauerstoffs, d. i. 8, fünfmal enthalten, die rationelle Formel der Unterschwefelsäure ist daher



$$S_2\,O_5.$$

2. **Bestimmung der rationellen Formel des Benzoësäurehydrats.**

Stenhouse erhielt von 0,3807 bei 100° C. getrockneten Benzoësäurehydrats 0,9575 Kohlensäure und 0,1698 Wasser.

0,4287 bei 100° C. getrocknetes benzoësaures Silberoxyd gaben 0,202 Silber. Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	68,67	Silberoxyd	50,67
Wasserstoff	4,95	Benzoësäure	49,33
Sauerstoff	26,38		100,00.
Benzoësäurehydrat	100,00		

(Aequivalent des Silberoxyds 115,93.)

$$50{,}67 : 49{,}33 = 115{,}93 : x$$
$$x = 112{,}864,$$

d. i. das Aequivalent der wasserfreien Benzoësäure, demnach ist das des Benzoësäurehydrats = 112,864 + 9 = 121,864, und wir setzen somit an:

$$100 : 68{,}67 = 121{,}864 : x$$
$$x = 83{,}684$$
$$100 : 4{,}95 = 121{,}864 : x$$
$$x = 6{,}032$$
$$100 : 26{,}38 = 121{,}864 : x$$
$$x = 32{,}148.$$

6	ist in	83,684	enthalten	13,95 Mal
1	„ „	6,032	„	6,03 „
8	„ „	32,148	„	4,02 „

Man sieht auf den ersten Blick, dass man 13,95 mit 14, — 6,03 mit 6, — und 4,02 mit 4 vertauschen kann, wodurch man alsdann für Benzoësäurehydrat die Formel erhält:



$$C_{14}\,H_6\,O_4.$$

Sie liefert	berechnet	gefunden wurde
C	68,85	68,67
H	4,92	4,95
O	26,23	26,38
	100,00	100,00.

3. **Bestimmung der rationellen Formel des Theïns.**

Stenhouse fand bei der Analyse des von seinem Krystallwasser befreiten Theïns folgende Zahlen:

1. 0,285 Grm. Substanz gaben 0,5125 Kohlensäure und 0,132 Wasser.
2. Mit Kupferoxyd verbrannt, wurde ein Gasgemisch erhalten $CO_2 : N = 4 : 1$.
3. 0,5828 Grm. des Doppelsalzes aus salzsaurem Theïn und Platinchlorid gaben 0,143 Platin. Daraus ergibt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,05
Wasserstoff	5,14
Stickstoff	28,61
Sauerstoff	17,20
	100,00,

und als Aequivalent des Theïns 195,83.

Denn man hat allen Grund, anzunehmen, dass die Formel des salzsauren Theïn-Platinchlorids sein werde:



$$\text{Theïn} + HCl + PtCl_2.$$

Man findet nun das Aequivalent dieses Doppelsalzes durch den Ansatz:

$$0{,}143 : 0{,}5828 = 98{,}59 \text{ (Aeq. des Pt)} : x$$
$$x = 401{,}80$$

und folglich das Aequivalent des Theïns, wenn man die Summe eines Aequivalents Platinchlorid (169,51) und eines Aequivalentes Salzsäure (36,46) von 401,80 abzieht:

$$401{,}80 - (169{,}51 + 36{,}46) \text{ ist aber } 195{,}83.$$

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

$$100 : 49{,}05 = 195{,}83 : x$$
$$x = 96{,}054$$
$$100 : 5{,}14 = 195{,}83 : x$$
$$x = 10{,}066$$
$$100 : 28{,}61 = 195{,}83 : x$$
$$x = 56{,}027$$
$$100 : 17{,}20 = 195{,}83 : x$$
$$x = 33{,}683$$

6	ist in	96,054	enthalten	16,01	Mal
1	„ „	10,066	„	10,07	„
14,04	„ „	56,027	„	3,99	„
8	„ „	33,683	„	4,21	„

Statt welcher Zahlen man 16, — 10, — 4, — und 4 setzen kann, wodurch man die Formel erhält:



$C_{16}H_{10}N_4O_4$.

Sie liefert:

	berechnet	gefunden
Kohlenstoff	49,45	49,05
Wasserstoff	5,15	5,14
Stickstoff	28,92	28,61
Sauerstoff	16,48	17,20
	100,00	100,00

Das salzsaure Theïnplatinchlorid liefert Platin:

berechnet	gefunden
24,57	24,54.

4. Bestimmung der rationellen Formeln bei Sauerstoffsalzen insbesondere.

a. *Bei Verbindungen, welche keine isomorphen Bestandtheile enthalten.*

Bei Sauerstoffsalzen kann man auch auf eine andere Art, nämlich durch Ermittelung des Verhältnisses, in dem die Sauerstoffmengen zu einander stehen, zu ihren rationellen Formeln gelangen. Diese Methode ist höchst einfach.

Bei der Analyse des krystallisirten schwefelsauren Natron-Ammons erhielt ich

Natron . . .	17,93
Ammoniumoxyd	15,23
Schwefelsäure .	46,00
Wasser . . .	20,84
	100,00.

1 Aeq.	NaO	= 31,04	Gew.-Theile enthalten	8 O	also	17,93 —	4,62
1 „	NH_4O	= 26,04	„ „ „	8 O	„	15,23 —	4,68
1 „	SO_3	= 40	„ „ „	24 O	„	46,00 —	27,60
1 „	HO	= 9	„ „ „	8 O	„	20,84 —	18,52.

Die erhaltenen Sauerstoffmengen

4,62 : 4,68 : 27,60 : 18,52

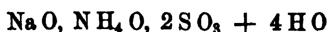
verhalten sich aber wie

$$1 : 1{,}01 : 5{,}97 : 4{,}01,$$

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

$$1 : 1 : 6 : 4$$

setzen kann, wodurch man zu der Formel



$$NaO, NH_4O, 2SO_3 + 4HO$$

oder



$$NaO,SO_3 + NH_4O,SO_3 + 4 \text{ aq.}$$ gelangt.

b. *Bei Verbindungen, welche isomorphe (oder — allgemeiner ausgedrückt — sich vertretende) Bestandtheile enthalten.*

Isomorphe Bestandtheile können sich, wie bekannt, in allen Verhältnissen vertreten. Will man daher für Verbindungen, welche isomorphe Substanzen enthalten, eine Formel aufstellen, so müssen die isomorphen Bestandtheile zusammengefasst, das heisst, wie ein Körper in der Formel dargestellt werden. Es kommt dies bei der Berechnung von Formeln für Mineralien überaus häufig vor.

A. Erdmann fand im Monradit

			Sauerstoffgehalt
Kieselsäure	56,17		29,957
Magnesia	31,63	12,652	14,601
Eisenoxydul	8,56	1,949	
Wasser	4,04		3,590
	100,40.		

$$3{,}59 : 14{,}601 : 29{,}957$$

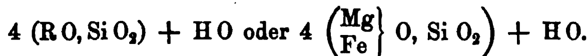
verhält sich aber wie

$$1 : 4{,}07 : 8{,}3,$$

statt welcher Zahlen man setzen kann:

$$1 : 4 : 8.$$

Nennen wir 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:



$$4\,(RO, SiO_2) + HO \text{ oder } 4\left(\left.\begin{matrix}Mg\\Fe\end{matrix}\right\}O, SiO_2\right) + HO.$$

Es sind jedoch nicht bloss isomorphe Substanzen, welche sich auf diese Art in Verbindungen vertreten, sondern überhaupt solche, welche analoge Zusammensetzung haben. So findet man, dass sich KO, NaO, CaO, MgO u. s. w. vertreten. Auch diese müssen alsdann in der Formel als ein Ganzes betrachtet werden.

Abich fand im Andesin:

		Sauerstoffgehalt	
Kieselsäure	59,60		31,79
Thonerde	24,28	11,22	11,70
Eisenoxyd	1,58	0,48	
Kalk	5,77	1,61	3,90
Magnesia	1,08	0,43	
Natron	6,53	1,68	
Kali	1,08	0,18	
	99,92.		

$$3,90 : 11,70 : 31,79$$

verhält sich aber wie

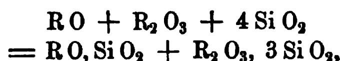
$$1 : 3,0 : 8,15,$$

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

$$1 : 3 : 8$$

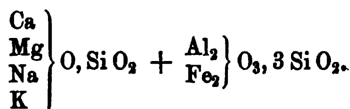
setzen kann.

Nennen wir wieder 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel:



$$RO + R_2O_3 + 4\,SiO_2$$
$$= RO, SiO_2 + R_2O_3, 3\,SiO_2,$$

welche man dann auch schreiben kann:



$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na\\K\end{matrix}\right\}O, SiO_2 + \left.\begin{matrix}Al_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}O_3, 3\,SiO_2.$$

Man sieht hieraus, dass dieses Mineral analoge Zusammensetzung mit dem Leucit ($KO, SiO_2 + Al_2O_3, 3\,SiO_2$) hat. Das Kali des Leucits ist im Andesin zum grössten Theil durch Kalk, Natron und Magnesia, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd vertreten.

Dass das, was hier von der Aufstellung der Formeln bei Sauerstoffsalzen bemerkt worden, auch auf Schwefelmetalle angewendet werden kann, liegt auf der Hand.

IV. Berechnung der Dampfdichte flüchtiger Körper und Anwendung des Resultates zur Controlirung der Analysen und zur Bestimmung des Aequivalents.

§. 204.

Es ist bekannt, dass das specifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases gleich ist der Summe der specifischen Gewichte seiner Bestandtheile in einem Volum.

Z. B. 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas geben 2 Vol. Wasserdampf. — Gäben sie 1 Vol. Wasserdampf, so würde dessen specifisches Gewicht gleich sein der Summe des specifischen Gewichtes des Sauerstoffes und des doppelten specifischen Gewichtes des Wasserstoffes, das wäre

$$\begin{aligned} 2 \times 0{,}0691 &= 0{,}1382 \\ &+ 1{,}1056 \\ \hline &= 1{,}2438. \end{aligned}$$

Da sie aber 2 Volumina geben, so kommt auf 1 Volum nur $^1/_2$, folglich $\frac{1{,}2438}{2} = 0{,}6219$.

Man erkennt ohne Mühe, dass die Kenntniss der Dampfdichte eines zusammengesetzten Körpers eine vortreffliche Controle dafür abgibt, ob man bei Aufstellung einer Formel die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig getroffen hat, vorausgesetzt, dass dasselbe richtig und bei einer Temperatur bestimmt ist, die mindestens 30 bis 40° C. über dem Siedepunkte der Substanz liegt, denn nur dann ist die Dampfdichte constant und als die wahre und eigentliche zu betrachten.

Z. B. Für Campher ergibt sich aus den Resultaten der Elementaranalyse die empirische Formel:



$$C_{10}\,H_8\,O.$$

Dumas fand das specifische Gewicht des Campherdampfes = 5,3136. Woran erkennen wir nun, ob die aufgestellte Formel in Bezug auf die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig ist?

Specifisches Gewicht des Kohlenstoffdampfes				0,8292
„ „ „ Wasserstoffgases				0,0691
„ „ „ Sauerstoffgases				1,1056
10 Aeq. C	= 10 Vol.	= 10 × 0,8292	=	8,2922
8 Aeq. H	= 16 Vol.	= 16 × 0,0691	=	1,1056
1 Aeq. O	= 1 Vol.	= 1 × 1,1056	=	1,1056
				10,5034.

Man sieht, die erhaltene Summe ist fast genau zweimal so gross als die direct gefundene $\left(\frac{10{,}5034}{2} = 5{,}252\right)$, zum Zeichen, dass die relativen Verhältnisse der Aequivalente in der aufgestellten Formel richtig sind. — Ob die Formel auch in Betreff der absoluten Anzahl der Aequivalente richtig ist, lässt sich aus der Dampfdichte allein mit Gewissheit nicht erkennen, weil man nicht wissen kann, wie viel Raumtheilen Campherdampf je 1 Aeq. Campher entspricht. So nahm z. B. Liebig an, es entspräche zwei Raumtheilen und setzte die Formel $C_{10}\,H_8\,O$, während Dumas annimmt, es entspreche vier Raumtheilen, und die Formel $C_{20}\,H_{16}\,O_2$ setzt.

Die Kenntniss der Dampfdichte gibt demnach eigentlich nur eine Controle der Analyse, nicht aber ein sicheres Mittel zur Aufstellung einer rationellen Formel ab, und wenn man sie zu letzterem Behufe nichtsdestoweniger zugleich anwendet, so kann dies doch nur bei solchen Substanzen geschehen, bei denen man aus der Analogie auf ein gewisses Verdichtungsverhältniss schliessen kann; so lehrt z. B. die Erfahrung, dass bei den Hydraten der flüchtigen organischen Säuren, bei den Alkoholen etc. 1 Aeq. 4 Raumtheilen entspricht.

Wir fanden oben als rationelle Formel des Benzoësäurehydrats $C_{14} H_6 O_4$; Dumas und Mitscherlich fanden als Dampfdichte 4,26.

Zu einer dieser Zahl sehr nahestehenden aber gelangt man durch Division der Summe der specifischen Gewichte der Bestandtheile in einem Aequivalent Benzoësäurehydrat durch 4, es sind nämlich:

14	Volumina	C	= 11,609
12	„	H	= 0,829
4	„	O	= 4,422

$$\frac{16,860}{4} = 4,215.$$

Hermann Kopp*) hat darauf aufmerksam gemacht, dass, wenn man das Aequivalent einer Substanz auf H = 1 und die Dampfdichte auf atmosphärische Luft = 1 bezieht, die Division des Aequivalents durch die Dampfdichte die Quotienten

28,944 14,472 7,236

gibt, je nachdem ein Aequivalent 4, 2 oder 1 Volum Dampf entspricht.

28,944	entspricht	einer	Condensation	zu	4 Volum
14,472	„	„	„	„	2 „
7,236	„	„	„	„	1 „

Diese Zahlen nennt Kopp Normalquotienten. Ist die Dampfdichte nicht völlig genau, sondern approximativ (durch den Versuch bestimmt), so erhält man statt dieser Zahlen andere, die ihnen jedoch nahe liegen müssen.

Man kann daher auf die leichteste Art sogleich erkennen, ob eine Dampfdichtigkeitsbestimmung annähernd richtig ist oder nicht, sofern das Aequivalent des Körpers bekannt ist.

Als Dampfdichte des Aethylalkohols fand Gay-Lussac 1,6133, — Dalton 2,1 **).

Welche Zahl ist die richtige? Das Aequivalent des Alkohols $C_4 H_6 O_2$ ist 46.

$$\frac{46}{2,1} = 21,9$$

*) Compt. rend. 44. 1347. — Chem. Centralbl. 1857. 594.

**) Gmelin's Handbuch der Chem. vierte Aufl. 4. 550.

$$\frac{46}{1,6133} = 28,5.$$

Man sieht, die Gay-Lussac'sche Zahl ist die annähernd richtige, denn mit ihr wird ein dem Normalquotienten 28,944 ganz nahe liegender Quotient erhalten.

Ferner ist es in jedem Falle leicht, die theoretische Dampfdichte einer Substanz zu berechnen, wenn man ihr Aequivalent kennt und weiss, wie viel Volumina Dampf einem Aequivalent entsprechen.

Z. B. das Aequivalent des Benzoësäurehydrats ist 122. Dividirt man diese Zahl durch 28,944, so erhält man 4,215, d. h. dieselbe, welche wir auch oben als Dampfdichte des Benzoësäurehydrates gefunden haben.

Endlich kann man mit Hülfe der genannten Quotienten das Aequivalent eines Körpers approximativ berechnen, wenn man seine Dampfdichte annähernd (d. h. durch den Versuch) und wenn man ferner das Verdichtungsverhältniss kennt.

Z. B. die Dampfdichte des Essigäthers fanden Boullay und Dumas = 3,06. Multiplicirt man diese Zahl mit 28,944, so erhält man als Aequivalent des Essigäthers 88,56, während das wirkliche Aequivalent 88 ist.

Nachdem wir so den Werth der Kenntniss der Dampfdichte zur Controlirung der Elementaranalyse kennen gelernt haben, wollen wir zur Berechnung derselben aus den nach §. 194 A. und B. gefundenen Resultaten übergehen.

Zu A. Wählen wir als Beispiel die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Campherdampfes von Dumas.

Die unmittelbaren Ergebnisse des Versuches waren folgende:

Temperatur der Luft	13,5° C.
Barometerstand	742 Mm.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	244° C.
Gewichtszunahme des Ballons	0,708 Grm.
Volum des in den Ballon eingedrungenen Quecksilbers .	295 CC.
Zurückgebliebene Luft	0.

Um nun das specif. Gewicht finden zu können, müssen wir drei Fragen beantworten:

1. Wieviel wiegt die Luft, die der Ballon fasst? (Diese Grösse müssen wir kennen zur Beantwortung der zweiten Frage.)

2. Wieviel wiegt der Campherdampf, den der Ballon fasst?

3. Welchem Volum entspricht der Campherdampf bei 0° und 760 Mm.?

Man sieht, die Beantwortung dieser Fragen ist an und für sich ganz einfach, und wenn die Berechnung in Wirklichkeit ein wenig weitläufiger erscheint, so kommt dies nur daher, dass einige Reductions- und Correctionsrechnungen erforderlich sind.

1. Der Ballon fasst, wie wir aus dem Volum des eingedrungenen Quecksilbers ersehen haben, 295 CC. —

Wieviel betragen nun 295 CC. Luft von 13,5° und 742 Mm. Barometerstand, bei 0° und 760 Mm.?

Diese Frage beantworten wir nach §. 198 durch folgende Ansätze:

$$760 : 742 = 295 : x$$
$$x = 288 \text{ CC.} \qquad \text{(von } 13{,}5^0 \text{ bei 760 Mm.)}$$

und ferner

$$\frac{288}{1 + (13{,}5 \times 0{,}00366)} = \frac{288}{1{,}04941} = 274 \text{ CC. (bei } 0^0 \text{ und 760 Mm.)}$$

Da nun 1 CC. Luft von 0° und 760 Mm. 0,0012936 Grm. wiegt, so wiegen 274, — 0,0012936 × 274, d. i. 0,35444 Grm.

2. Wieviel wiegt nun der Dampf?

Wir haben am Anfange des Versuches tarirt den Glasballon + der darin befindlichen Luft. Bei der Wägung legten wir auf die Wage den Glasballon + dem Dampf (aber nicht wieder die Luft); wollen wir also das wirkliche Gewicht des Dampfes finden, so dürfen wir nicht geradezu die Tara von dem Gewichte des mit Dampf gefüllten Ballons abziehen, denn (Glas + Dampf) — (Glas + Luft) ist nicht gleich Dampf; sondern wir müssen entweder das Gewicht der Luft von der Tara abziehen oder aber zu dem des mit Dampf gefüllten Ballons hinzufügen. — Thun wir das Letztere.

Gewicht der Luft im Ballon	= 0,35444 Grm.
Gewichtszunahme des Ballons	= 0,70800 „
Gewicht des Dampfes demnach	= 1,06244 Grm.

3. Welchem Volum bei 0° und 760 Mm. entsprechen nun die 1,06244 Grm. Dampf?

Aus den obigen Angaben wissen wir, dass sie 295 CC. bei 244° C. und 742 Mm. entsprechen. Ehe man die Reduction nach §. 198 machen kann, ist es nothwendig, erst folgende Correctionen anzubringen:

a) 244° des Quecksilberthermometers entsprechen nach den Versuchen von Magnus 239° wirklichen oder Luftthermometergraden (siehe Tabelle 6.).

b) Nach Dulong und Petit dehnt sich das Glas, wenn man von 0° ausgeht, für jeden Centesimalgrad um $\frac{1}{35000}$ seines Volumens aus. Das Volum des Ballons war demnach im Augenblicke des Zuschmelzens $295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297$ CC.

Machen wir jetzt die Temperatur- und Barometerstandsreductionen, so erhalten wir durch den Ansatz

$$760 : 742 = 297 : x$$

x (das sind CC. Dampf bei 760 Mm. und 239°) = 290 und durch die Gleichung

$$\frac{290}{1 + (239 \times 0{,}00366)} = x$$

x (das sind CC. Dampf bei 760 Mm. und 0°) = 154,6.

Es wiegen also nun 154,6 CC. Campherdampf von 0° und 760 Mm. 1,06244 Grm. — Folglich wiegt 1 Liter (1000 CC.) 6,87218 Grm., denn:

$$154{,}6 : 1{,}06244 = 1000 : 6{,}87218.$$

Nun wiegt aber 1 Liter Luft von 0° und 760 Mm. = 1,2936 Grm., folglich ist das specif. Gewicht des Campherdampfes = 5,31245, denn

$$1{,}2936 : 6{,}87218 = 1 : 5{,}31245.$$

Zu B. Bestimmung der Dichte des Aetherdampfes nach der A. W. Hofmann-Wichelhaus'schen Methode.

Abgewogener Aether	0,0724 Grm.
Erhitzt auf	100° C.
Abgelesenes Volum.	49,201 CC.
Barometerstand	754 Mm.
Lufttemperatur	20° C.
Höhe der Quecksilbersäule nach dem Erhitzen auf 100°	300 Mm.
Tension des Quecksilbers bei 100°	0,746 Mm.

Das abgelesene Volumen bei 100° entspricht, da sich ja auch das eingetheilte Glas mit ausdehnt, einer etwas grösseren Anzahl von Cubikcentimetern. Das Glas dehnt sich für jeden Celsius'schen Grad um $\frac{1}{35000}$ seines Volumens aus, demnach sind die 49,201 abgelesenen CC. in Wirklichkeit

$$49{,}201 + \frac{49{,}201 \times 100}{35000} = 49{,}342.$$

Dies Volum muss nun von 100° auf 0° reducirt werden. Nach §. 198 sind

$$49{,}342 \text{ CC. bei } 100^0 = \frac{49{,}342}{1 + 0{,}003665 \times 100} = 36{,}108 \text{ CC. bei } 0^0 \text{ und}$$

dem Druck der Ablesung.

Der Druck, welcher herrschte, ist gleich dem Barometerstand — der Höhe der Quecksilbersäule bei 100° und der Tension des Quecksilbers bei 100°.

Da wir aber den Barometerstand bei 20° abgelesen haben, so muss dieser auf 0° reducirt werden. Der Ausdehnungscoëfficient des Queck-

silbers ist $= 0{,}00018$, also ist der Barometerstand 754 Mm. bei 20⁰ $= \frac{754}{1 + 0{,}00018 \times 20} = 751{,}295$ Mm. Barometerstand bei 0⁰. Die Quecksilbersäule von 300 Mm. bei 100⁰ wird, auf 0⁰ reducirt, $= \frac{300}{1 + 0{,}00018 \times 100} = 294{,}695$ Mm. Die Tension des Quecksilberdampfes bei 100⁰ $= 0{,}746$ Mm. Demnach wird der Druck $= 751{,}295 - (294{,}695 + 0{,}746) = 455{,}854$ Mm. Die 36,108 CC. bei 455,854 Mm. Druck sind nun auf 760 Mm. zurückzuführen:

$$760 : 455{,}854 = 36{,}108 : x$$
$$x = 21{,}6579.$$

1000 CC. Luft von 0⁰ und 760 Mm. wiegen 1,2936 Grm., also wiegen 21,6579 CC. Luft $= 0{,}0280$ Gr. Das Gewicht der 21,6579 CC. Aether ist aber 0,0724 und somit ist die Dichte des Aetherdampfes $\frac{0{,}0724}{0{,}0280} = 2{,}586$.

ZWEITE ABTHEILUNG.

SPECIELLER THEIL.

I. Analyse natürlicher Gewässer.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser *).

§. 205.

Die Stoffe, deren quantitative Bestimmung bei Untersuchung von süssen Gewässern gewöhnlich vorgenommen zu werden pflegt, sind folgende:

a. Gelöste Substanzen.

α. Anorganische.

Basen: Natron, Ammon, Kalk, Magnesia.

Säuren und Halogene: Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Kieselsäure, Kohlensäure, Chlor.

β. Organische.

Humussäuren und andere organische Substanzen.

b. Suspendirte Substanzen.

Thon etc.

Ich fasse daher hier auch nur deren Bestimmung ins Auge. Soll sich die Untersuchung auf sonstige Bestandtheile erstrecken, so verfährt man in Betreff dieser nach den in §. 206 bis 213 angegebenen Methoden.

I. Das zu untersuchende Wasser ist klar.

1. Bestimmung des Chlors.

Dieselbe kann a. gewichtsanalytisch, b. maassanalytisch ausgeführt werden.

---

*) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, 14. Auflage §. 209.

a. *Gewichtsanalytisch.* Man verwendet 500 bis 1000 Grm. oder CC.*). — Das Wasser wird mit Salpetersäure angesäuert und mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Man filtrirt erst, nachdem sich der — gegen Lichteinwirkung zu schützende — Niederschlag völlig abgesetzt hat (§. 141. I. a). Sollte die Menge des Chlors so gering sein, dass durch Silberlösung nur eine schwache Trübung entsteht, so verdampft man eine grössere Portion des Wassers auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_6$ etc., filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben.

b. *Maassanalytisch.* Man verdampft 1000 Grm. oder CC. bis auf einen kleinen Rest und bestimmt in der rückständigen Flüssigkeit, ohne sie abzufiltriren, das Chlor nach §. 141. I. b. α. mit Silberlösung unter Zusatz chromsauren Kalis.

2. Bestimmung der Schwefelsäure.

Man verwendet 1000 Grm. oder CC. — Das Wasser wird mit Salzsäure deutlich aber nicht zu stark sauer gemacht und mit Chlorbaryum in geringem Ueberschuss versetzt. Man filtrirt nach völligem Absitzen (§. 132. I. 1.). Bei sehr geringem Gehalt an Schwefelsäure verdampft man das angesäuerte Wasser auf $^1/_2$, $^1/_4$, $^1/_6$ etc., bevor man Chlorbaryum zusetzt. — Das Filtrat kann zur directen Bestimmung des Natrons dienen (§. 205. 7.).

3. Bestimmung der Salpetersäure.

A. Zur genauen Bestimmung der Salpetersäure in natürlichen Gewässern eignen sich von den in §. 149 angeführten Methoden in der Regel nur diejenigen, welche auch bei Anwesenheit organischer Substanzen richtige Resultate geben. Es sind dies namentlich die auf der Zersetzung der Salpetersäure durch Eisenchlorür beruhenden Methoden von Schlösing (§. 149. II. d. γ.) und von F. Schulze (Bd. I. S. 524), wie auch die §. 149. II. f. angeführte Methode des letzteren.

Die Bd. I. S. 524 besprochene, von H. Wulfert**) genau beschriebene F. Schulze'sche Methode lässt das erhaltene Stickoxydgas über Quecksilber auffangen und messen, erfordert eine tiefe, relativ viel Quecksilber enthaltende Wanne und einen besonderen, oben mit angeschmolzenem Glashahn versehenen Cylinder. Die Genauigkeit der damit zu erzielenden Resultate ist durchaus befriedigend. Tiemann***) hat die Methode, ohne ihre Genauigkeit irgend erheblich zu beeinträchtigen, dadurch viel

*) Da das specifische Gewicht der süssen Gewässer von dem des reinen Wassers nur sehr wenig differirt, so können — wenigstens bei gewöhnlichen Untersuchungen — alle Portionen des Wassers getrost gemessen werden. Es erleichtert die Rechnung, wenn man eine runde Anzahl von Cubik-Centimetern nimmt.

**) Zeitschrift f. analyt. Chem. 9. 400.

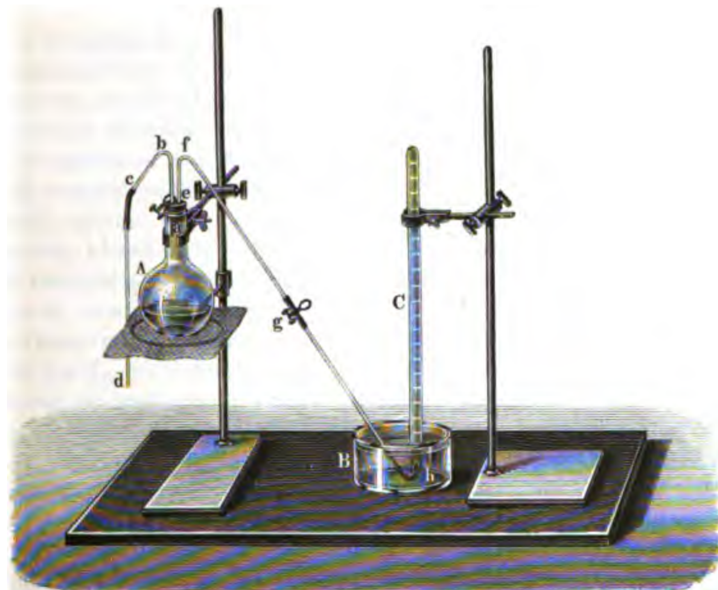
***) Anleitung zur Untersuchung von Wasser von W. Kubel, zweite Auflage von F. Tiemann, Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn. 1874, S. 55.

zugänglicher gemacht, dass er das Quecksilber als Sperrflüssigkeit durch ausgekochte Natronlauge ersetzt.

Das so modificirte Verfahren eignet sich daher vorzugsweise zur genauen Bestimmung der Salpetersäure in Gewässern; es erfordert den in Fig. 76 abgebildeten Apparat.

Derselbe ist ohne Weiteres verständlich. *A* fasse etwa 150 CC. Die Röhre *c b a* ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen. Sie

Fig. 76.



ragt etwa 2 Cm. unter dem Kautschukstopfen hervor. Die Röhre *efg* dagegen schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Ueber das untere Ende der Röhre *gh* ist ein Stück Kautschukschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. Die Wanne *B* und die in $^1/_{10}$ CC. getheilte, möglichst enge Messröhre *C* sind mit ausgekochter 10procentiger Natronlauge gefüllt.

Von dem zu untersuchenden Wasser werden 100 bis 300 CC., unter Umständen auch mehr, in einer Schale auf etwa 50 CC. eingedampft. Man giesst alsdann den Inhalt der Schale in das Kölbchen *A* und spült die Schale mit kleinen Mengen Wasser wiederholt nach. Ob ein beim Eindampfen ausgeschiedener Niederschlag ganz, theilweise oder gar nicht nach *A* gelangt, ist gleichgültig.

Man kocht nun bei offenen Röhren den Inhalt des Kolbens weiter ein, und bringt gegen Ende der Operation das untere Ende der Röhre *efgh* unter die Natronlauge, so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe entweichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschuk-

schlauch bei *g* mit den Fingern zusammen. War durch die Wasserdämpfe alle Luft ausgetrieben, so steigt jetzt die Natronlauge rasch zurück und man fühlt einen gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle den Quetschhahn bei *g* an und lässt nun die Wasserdämpfe bei *d* entweichen. Das Einkochen wird fortgesetzt, bis nur noch etwa 10 CC. Flüssigkeit in *A* zurückgeblieben sind. Man entfernt jetzt die Lampe, schliesst bei *c* mittelst des Quetschhahns und spritzt die Röhre *dc* mit Wasser ganz voll. Bliebe bei *c* ein Luftbläschen zurück, so wäre dies durch Drücken mit den Fingern zu entfernen.

Man schiebt nunmehr die Messröhre *C* über das Ausgangsende der Entwickelungsröhre *efgh*, so dass diese 2 bis 3 Cm. in jene hineinragt.— Sobald die Schläuche bei *c* und *g* durch den äusseren Luftdruck zusammengepresst werden, giesst man nahezu gesättigte, freie Salzsäure enthaltende Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 CC. darin eingenommenen Raum bezeichnend, und zwar bis zur oberen Marke, — ein zweites Bechergläschen füllt man mit concentrirter Salzsäure. Man taucht jetzt *d* in die Eisenchlorürlösung und lässt durch Oeffnen des Quetschhahnes bei *c* 15 bis 20 CC. derselben nach *A* fliessen, darauf taucht man *d* in die Salzsäure und lässt zwei Mal solche in geringer Menge nachsteigen, so dass alle Eisenlösung aus der Röhre *dcba* entfernt wird. Bei *b* bildet sich dabei häufig eine kleine Blase von Chlorwasserstoffgas, welche aber wieder ganz oder fast ganz verschwindet, sobald der Druck im Inneren des Kölbchens *A* steigt.

Man erwärmt jetzt *A* mittelst einer Lampe zuerst sehr gelinde, bis sich die Kautschukschläuche bei *c* und *g* etwas aufblähen, ersetzt dann den Quetschhahn bei *g* durch den Druck der Finger und lässt, sobald der Gasdruck stärker wird, das entwickelte Stickoxydgas nach *C* übersteigen. Schliesslich erhitzt man stärker, bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr vermehrt und nimmt dann die Entwickelungsröhre aus der Natronlauge. Die Operation darf gegen Ende nicht übereilt werden, damit das Salzsäuregas gut absorbirt werden kann. Absolute Dichtigkeit der Kautschukverschlüsse ist zum Gelingen der Methode unerlässlich und nur durch Abschnüren mit Draht zu erreichen (F. Hess *).

Man bringt nun die Röhre *C*, nachdem man sie mit dem Daumen verschlossen und gut geschüttelt hat, in einen grossen, Wasser von 15 bis 18° C. enthaltenden Glascylinder, taucht sie darin unter und liest endlich wie üblich (§. 15) das Gasvolumen ab, während man zugleich die Temperatur des Wassers im Cylinder und den Barometerstand notirt. Nachdem man das gefundene Volumen auf 0° C. und 760 Mm. Barometerstand unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes (§. 198) berechnet hat, findet man die in dem verwendeten Wasser vorhandene Salpeter-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 260.

säure in Milligrammen, indem man die CC. trocknen Stickoxydgases von 0° und bei 760 Mm. Barometerstand mit 2,413 multiplicirt.

Enthält ein Wasser salpetrige Säure, so wird diese bei dem beschriebenen Verfahren als Salpetersäure gefunden, und ist die Menge der ersteren bestimmbar, so muss man für je 1 Aeq. salpetrige Säure 1 Aeq. Salpetersäure, oder für jeden gefundenen Gewichtstheil salpetriger Säure 1,421 Gewichtstheile Salpetersäure in Abzug bringen.

B. Zur annähernden Bestimmung der Salpetersäure in Gewässern wendet man gewöhnlich das Verfahren von Marx*), allerdings in wesentlicher Modification, an. Dasselbe beruht, ebenso wie das ältere von Boussingault**), auf der Zerstörung des Indigofarbstoffes durch die Salpetersäure. Während aber Boussingault die Reaction in salzsaurer Lösung unter Erhitzen verlaufen lässt, wendet Marx das mit viel concentrirter Schwefelsäure versetzte und dadurch heiss gewordene Wasser an. Die Methode hat den Vortheil sehr rascher Ausführbarkeit. Sie hat weitere Bearbeitung gefunden von H. Trommsdorff***), F. Goppelsröder†), H. Struve††), van Bemmelen†††), R. Warrington†*), Kubel und Tiemann†**), Sutton §), und Anderen.

Bevor ich das Verfahren in der Modification, welche in meinem Laboratorium die besten Resultate ergeben hat, beschreibe, schicke ich einige wesentliche, den oben citirten Bearbeitungen der Methode entnommene Bemerkungen voraus. Dieselben lassen erkennen, dass die durch Titrirung mit Indigolösung zu erhaltenden Resultate nur unter ganz bestimmten Umständen brauchbar sind und auf vollkommene Genauigkeit nicht Anspruch machen können.

a. Die Menge des Indigos, welche durch Salpetersäure oxydirt wird, bleibt sich nur dann gleich, wenn die Bedingungen, unter denen beide Substanzen auf einander wirken (Verdünnung, Temperatur, Menge der Schwefelsäure etc.) ganz dieselben sind.

b. Aber auch wenn die Bedingungen im Uebrigen gleich sind, werden verschiedene Mengen Indigo zerstört, je nachdem die Indigolösung dem mit Schwefelsäure versetzten Salpetersäure enthaltenden Wasser nach und nach zugefügt, oder aber in genügender Menge zugesetzt wird, bevor man die Schwefelsäure zumischt. Im ersteren Falle wird viel weniger Indigo oxydirt als im letzteren (van Bemmelen).

c. Alle Bestrebungen sind somit darauf zu richten, bei Feststellung des Wirkungswerthes der Indigolösung auf eine Salpeterlösung von

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 412. — **) Agronomie, Chímie agricole et Physiologie II. 244 (1862). — ***) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 364 und 9. 171. — †) Daselbst 9. 3. und 10. 266. — ††) Daselbst 11. 25. — †††) Daselbst 11. 136. — †*) Chem. News vom 2. und 9. Februar 1877. — †**) Anl. zur Untersuchung von Wasser, 2. Aufl. 65. — §) Volumetric Analysis.

bekanntem Gehalte und bei ihrer Anwendung gleiche Bedingungen herzustellen und zwar diejenigen, unter welchen am meisten Indigo oxydirt wird.

d. Da die Producte, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf Indigo entstehen, nicht farblos, sondern gelb sind, so färbt sich die Flüssigkeit bei beginnendem Ueberschuss an Indigo und bei Abwesenheit von Chlormetallen zuerst matt braun, und erst bei einem etwas grösseren Ueberschuss grünlich, aber natürlich in verschiedenen Nüancen je nach der Menge der Salpetersäure, d. h. je nach der Menge der entstandenen gelben Oxydationsproducte, welche die Blaufärbung durch Indigo verdecken oder verändern. Die Menge der zugesetzten Schwefelsäure und die Anwesenheit von Chlormetallen üben ebenfalls Einfluss auf die Farbe der Lösung bei beginnendem Indigoüberschuss aus. Die Erkennung des Endpunktes der Reaction ist daher nicht ganz leicht und muss durch Uebung erlernt werden.

e. Veranlassen schon die angeführten Umstände gewisse Schwankungen in den Resultaten, so nehmen diese natürlich zu, wenn leicht oxydirbare organische Substanzen vorhanden sind, weil alsdann die in Freiheit gesetzte Salpetersäure nicht bloss auf den Indigo, sondern auch auf jene wirkt. — Sind die organischen Substanzen in grösserer Menge vorhanden, so erhält man somit nur dann der Wahrheit nahe kommende Resultate, wenn die organischen Substanzen vor der Salpetersäurebestimmung oxydirt werden. — Sind dieselben aber nur in so geringer Menge vorhanden, wie es in Brunnenwassern gewöhnlich der Fall ist, so ist der von den organischen Substanzen ausgeübte Einfluss so gering, dass er vernachlässigt werden kann.

f. Enthält ein Wasser salpetrige Säure, so wirkt auch diese auf den Indigofarbstoff oxydirend, und ist daher die Menge der salpetrigen Säure irgend erheblich, so wird eine Correction erforderlich. Darüber wieviel Salpetersäure einer bestimmten Menge salpetriger Säure in der Wirkung auf Indigo entspricht, liegen genaue Versuche nicht vor. Kubel und Tiemann (a. a. O. S. 81) lassen für je 1 Theil salpetriger Säure 0,473 Theile Salpetersäure in Abzug bringen.

g. Chlormetalle, welche in einem Wasser enthalten sind, üben — wenn sie nur in so geringer Menge sich finden, wie es in Brunnenwassern in der Regel der Fall — keinen oder doch nur einen sehr unbedeutenden Einfluss auf die Endreaction aus.

Ausführung der Methode.

Dieselbe erfordert:

a. Eine Auflösung von reinem salpetersaurem Kali in destillirtem Wasser, 1,8724 Grm. Salpeter im Liter enthaltend. Jeder Cubikcentimeter enthält alsdann 1 Mg. Salpetersäure (NO_5).

b. Eine Auflösung von bestem Indigocarmin in Wasser. Man ermittelt den Wirkungswerth derselben auf die Salpeterlösung annähernd nach dem unten beschriebenen Verfahren, und gibt ihr dann eine solche Verdünnung, dass 6 bis 8 CC. 1 Mg. Salpetersäure entsprechen.

c. Chemisch reine (von schwefliger und arseniger Säure wie von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs vollkommen freie) concentrirte Schwefelsäure von 1,842 specif. Gew.

d. Mehrere dünnwandige Kochfläschchen von etwa 200 CC. Inhalt.

e. Ein Cylinderchen, welches 50 CC. fasst und in Cubikcentimeter eingetheilt ist.

f. Eine Quetschhahnbürette, in $^1/_{10}$ CC. getheilt.

g. Eine 25 CC. Pipette oder an deren Stelle eine zweite Quetschhahnbürette.

h. Eine 5 CC. Pipette mit Eintheilung in ganze oder halbe Cubikcentimeter.

i. Einen Messkolben zu 250 CC.

aa. Vorversuch.

Man misst 25 CC. des zu untersuchenden Wassers ab, bringt sie in eines der Kochfläschchen, füllt das Cylinderchen mit concentrirter Schwefelsäure und die Bürette mit der Indigolösung. Man giesst die Schwefelsäure in einem Act zu dem Wasser, schüttelt einen Augenblick und lässt alsdann ohne Säumen und so rasch als möglich von der Indigolösung unter Umschütteln zufliessen, bis die Flüssigkeit eben grünlich geworden ist und so bleibt.

Hat man 20 CC. der Indigolösung von obiger Stärke oder weniger verbraucht, so ist das Wasser zur directen Prüfung geeignet, im anderen Falle muss es mit einer entsprechenden Menge destillirten Wassers verdünnt und dann der Vorversuch wiederholt werden.

bb. Versuch.

α. Man misst 25 CC. des ursprünglichen oder des entsprechend verdünnten Wassers ab, bringt es in eines der Kochfläschchen, fügt soviel Indigolösung hinzu, als man bei dem Vorversuch verbraucht hat, misst soviel concentrirte Schwefelsäure ab, dass ihr Volum dem der Flüssigkeit im Kochfläschchen (Wasser und Indigolösung) gleich ist, bringt sie in einem Act in das Kochfläschchen, schüttelt und setzt nun rasch aus der Bürette noch so viel Indigolösung zu, bis die Flüssigkeit eben grünlich geworden ist und so bleibt.

β. Man wiederholt den Versuch, setzt aber nun zu dem Wasser nur 0,5 CC. weniger Indigolösung, als man bei α. im Ganzen verbraucht hat. Im Uebrigen verfährt man wie in α. Die so ermittelte Menge Indigolösung ist die richtige und wird bei der Berechnung zu Grunde gelegt.

γ. Man berechnet aus dem annähernd bekannten Wirkungswerth der Indigolösung, wieviel Salpeterlösung der in β. verbrauchten Indigolösung entspricht, multiplicirt die erhaltene Zahl der Cubikcentimeter mit 10, bringt die so ermittelte Menge in einen 250 CC. fassenden Messkolben, füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke und untersucht, wieviel Indigolösung man zu 25 CC. dieser Flüssigkeit gebraucht. (Verfahren wie bei β.) Stimmt die verwandte Menge der Indigolösung mit der in β. verbrauchten noch nicht genügend überein, so stellt man durch Vermehrung oder Verminderung der in die 250-CC.-Flasche zu bringenden Salpeterlösung eine zur Vergleichung geeignetere Flüssigkeit dar. Der so erhaltene Wirkungswerth der Indigolösung wird bei der Berechnung zu Grund gelegt.

δ. Enthält ein Wasser eine etwas grössere Menge organischer Substanzen, so zerstört man dieselben zuerst durch übermangansaures Kali (Bd. II. S. 169). Man verbindet somit zweckmässig die Bestimmung der organischen Substanzen mit der der Salpetersäure.

4. Bestimmung der salpetrigen Säure.

Die salpetrige Säure kommt in guten Trinkwassern gar nicht, in weniger guten und anderen natürlichen Gewässern aber nicht selten vor. Ihre Menge ist in der Regel zwar sehr gering, die Kenntniss derselben aber zur Beurtheilung der Güte eines Wassers von grosser Bedeutung.

Zur Bestimmung der salpetrigen Säure in Wassern sind zwei Methoden in Vorschlag und Gebrauch gekommen: die auf Färbung durch Jodamylum beruhende vergleichend colorimetrische von H. Trommsdorff*) und die auf Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch übermangansaures Kali sich gründende, welche zuerst von Jéan de Saint-Gilles**) angegeben, später von S. Feldhaus***) kritisch geprüft, schliesslich von W. Kubel†) verbessert und namentlich im Hinblick auf Verwendung bei Wasseruntersuchungen bearbeitet worden ist. Beide Methoden ergänzen einander; die erstere eignet sich vorzugsweise zur Prüfung von Wassern, welche nur sehr geringe Mengen salpetriger Säure enthalten, die letztere ist vorzuziehen, wenn die Wasser etwas mehr (in 100 CC. über 1 Mg., Tiemann-Kubel, a. a. O. S, 79) enthalten.

a. *Jodamylum-Methode.* Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass ein von salpetriger Säure ganz freies Wasser keine Jodamylum-Reaction zeigt, wenn man es mit reiner verdünnter Schwefelsäure und mit Jod-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 358. — **) Compt. rend. 1858. T. 46. 624, Journ. f. prakt. Chem. 73. 473. — ***) Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 426. — †) Journ. f. prakt. Chem. 102. 229.

zinkstärkelösung*) versetzt und im Dunkeln**) stehen lässt, während bei Wasser, welches salpetrige Säure enthält, je nach deren Menge sofort oder nach kürzerer oder längerer Zeit Bläuung eintritt.

Zur Ausführung der Methode bedarf man reines, namentlich von salpetriger Säure vollkommen freies, Wasser***), reine verdünnte Schwefelsäure, Jodzinkstärkelösung, eine Lösung von salpetrigsaurem Kali, von welcher 1 CC. 0,01 Milligr. salpetrige Säure (NO_3) enthält †) und vier Probircylinder von gleicher Weite, in denen 50 CC. eine etwa 15 bis 16 Cm. hohe Schicht einnehmen, und welche mit einer 50 CC. entsprechenden Marke versehen sind.

α. Vorversuch. Man versetzt 50 CC. des zu untersuchenden Wassers mit 1 CC. verdünnter Schwefelsäure und 1 CC. Jodzinkstärkelösung. Entsteht sogleich oder in der ersten Minute Blaufärbung, so stellt das Wasser eine zur Ausführung der Probe an salpetriger Säure zu reiche Flüssigkeit dar, d. h. eine solche, bei der die Intensität der Blaufärbung sehr bald so bedeutend wird, dass man sie nicht mehr mit genügender Schärfe beurtheilen und vergleichen kann. Man bringt in dem Falle 25, 10 oder 5 CC. in einen der Probircylinder, füllt mit Wasser bis zur Marke und prüft wieder mit Schwefelsäure und Jodzinkstärkelösung. Wird im ursprünglichen oder durch Verdünnung erhaltenen Wasser die Jodamylumreaction erst frühestens nach 2 Minuten — und zwar beim Hindurchsehen von oben durch die ganze Flüssigkeitssäule nach weisser Grundlage — erkennbar, so ist dasselbe zu vergleichenden Versuchen geeignet.

*) Zur Bereitung der Jodzinkstärkelösung werden 5 Grm. Stärkemehl und 20 Grm. Chlorzink mit 100 Grm. destillirtem Wasser unter Ergänzung des verdampfenden Wassers mehrere Stunden, oder überhaupt so lange gekocht, bis die Häutchen des Amylums fast völlig gelöst sind, dann setzt man 2 Grm. trockenes Jodzink hinzu, verdünnt bis zum Liter und filtrirt. Die Filtration geht langsam von Statten, man erhält jedoch eine klare Flüssigkeit, die nach mehreren Monaten wohl einige Flocken absetzt, aber — in wohlverschlossener Flasche im Dunkeln aufbewahrt — farblos bleibt (Richter, Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 358).

**) Bei Einwirkung directen Sonnenlichtes zeigt ein mit Schwefelsäure angesäuertes und mit Jodzinkstärkelösung versetztes, von salpetriger Säure freies Wasser schon nach etwa 10 Minuten, im hellen Tageslichte erst nach Stunden oder Tagen Bläuung.

***) Steht ein von salpetriger Säure freies Wasser nicht zu Gebote, so kann man solches darstellen, indem man ein möglichst reines Brunnenwasser mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und destillirt. Von dem Destillate fängt man jedes Viertel in besonderer Vorlage auf, prüft jedes mit Jodzinkstärke und Schwefelsäure und benutzt diejenigen Portionen, welche sich als rein erweisen.

†) Man bereitet dieselbe, indem man etwa 2,5 Grm. geschmolzenes salpetrigsaures Kali mit Wasser zu 100 CC. löst, 10 CC. dieser Lösung mit Wasser zu einem Liter verdünnt, diese Auflösung mit einer Lösung von übermangansaurem Kali, welche im Liter 0,3163 Grm. reines Salz enthält, nach der in Bd. II. S. 162 angegebenen Methode prüft und auf Grund dieser Prüfung so verdünnt, dass 1 Liter 0,1, also 1 CC. 0,0001 Grm. salpetrige Säure enthält. 10 CC. dieser Lösung, mit reinem Wasser zu 100 CC. verdünnt, stellen alsdann die zur Vergleichung erforderliche Lösung dar, von welcher 1 CC. 0,00001 Grm. salpetrige Säure enthält. — Da sich die Lösung des salpetrigsauren Kalis nicht unverändert erhält, so muss vor jeder neuen Versuchsreihe ihr Gehalt geprüft und nöthigenfalls der erforderliche wieder hergestellt werden.

β. Versuch. Man bringt 50 CC. des nach *α.* als zur Vergleichung tauglich erkannten ursprünglichen oder verdünnten Wassers in einen der Probircylinder, während man in einen zweiten 0,1, in einen dritten 0,2 und in einen vierten 0,3 CC. der Lösung von salpetrigsaurem Kali bringt und die drei letzteren mit reinem Wasser bis zur Marke auffüllt. Man bringt nun in jeden der vier Cylinder 1 CC. verdünnte Schwefelsäure und dann in jeden 1 CC. Jodzinkstärkelösung, mischt und beobachtet nun. Tritt in der zu prüfenden Flüssigkeit und in einer der drei anderen von bekanntem Gehalte die Jodamylumreaction gleichzeitig auf, und verläuft sie auch gleichartig, so enthalten die beiden Flüssigkeiten gleiche Mengen salpetrige Säure, — ist dies nicht der Fall, so wiederholt man die Vergleichung mit Flüssigkeiten von anderen bekannten Gehalten an salpetriger Säure, bis das Ziel erreicht ist.

Die Vergleichung der Farbenintensitäten geschieht anfangs so, dass man von oben durch die auf weissem Papier stehenden Cylinder hindurchsieht, später — wenn die Färbung intensiver wird —, indem man die beiden Cylinder neben einander hält, sie neigt und nun durch gleich dicke Querschichten nach der weissen Papierunterlage blickt. Ist so wenig salpetrige Säure vorhanden, dass erst nach 10 bis 20 Minuten Färbung einzutreten beginnt, so hat man nicht nöthig, ein gleichmässiges Zunehmen der Bläuung zu constatiren, es genügt vielmehr, wenn ein gleichzeitiges Beginnen der Färbung in beiden Cylindern erreicht ist.

Zur Berechnung genügt es sich daran zu erinnern, dass bei in beiden Cylindern gleich verlaufender Reaction in der im einen enthaltenen Menge des zu untersuchenden Wassers ebensoviel salpetrige Säure enthalten ist, als in dem in den anderen gebrachten Quantum der Lösung des salpetrigsauren Kalis.

b. *Chamäleonmethode.* Bei so verdünnten und meist organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeiten, wie natürliche Gewässer sie darstellen, kann die auf Oxydation der salpetrigen Säure zu Salpetersäure durch übermangansaures Kali beruhende Methode nicht in der Art ausgeführt werden, wie man sie in anderen Fällen (vergl. §. 131. 5.) anwenden kann, das heisst man darf nicht die Chamäleonlösung zu dem angesäuerten Wasser setzen, bis die lichtrothe Färbung bleibt, denn es dauert dann so lange bis man das Ende der Reaction erreicht, dass eine Einwirkung der Uebermangansäure auf die organischen Substanzen nothwendig erfolgen und somit die Bestimmung der salpetrigen Säure ungenau werden muss. Bei der im Folgenden zu besprechenden Kubel'schen Modification des Verfahrens erreicht man das Ziel viel rascher, so dass der Einfluss so geringer Mengen von organischen Substanzen, wie sie in Brunnenwassern vorkommen, die Richtigkeit der Resultate nicht erheblich beeinträchtigt.

Man gebraucht eine Lösung von reinem schwefelsaurem Eisenoxydulammon, welche 3,92 Grm. des krystallisirten, reinen, trocknen Salzes im Liter enthält (das Salz wird im Literkolben unter Zusatz

von etwas verdünnter Schwefelsäure in ausgekochtem und wieder erkaltetem Wasser gelöst), — ferner eine ihr gleichwerthige Lösung von reinem übermangansaurem Kali, das heisst eine solche, von der 10 CC. hinreichen 10 CC. der Eisenlösung eben zu oxydiren und zwar so, dass die Flüssigkeit schwach roth wird.

Bei der Ausführung versetzt man 100 CC. des zu prüfenden Wassers mit einem Ueberschusse (also je nach Umständen mit 5, 10, 20 CC.) der Chamäleonlösung, fügt 6 bis 8 CC. verdünnte reine Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, sodann zu der rothen Lösung sofort von der Lösung des schwefelsauren Eisenoxydulammons bis zur Entfärbung, dann wieder Chamäleonlösung bis eben — wenn auch nur für kurze Zeit — blassrothe Färbung eintritt.

Zieht man von der im Ganzen verbrauchten Chamäleonlösung die zugesetzte Eisenlösung ab, so bleibt als Rest die Chamäleonlösung, welche zur Oxydation der im abgemessenen Wasser vorhanden gewesenen salpetrigen Säure gedient hat. Jeder Cubikcentimeter entspricht 0,19 Milligr. salpetriger Säure.

Dass bei dieser Art des Operirens vorhandene organische Materien einen nennenswerthen Einfluss nicht ausüben, ergibt sich namentlich auch aus den in Tiemann-Kubel (a. a. O. S. 79) angeführten Versuchen.

5. Bestimmung der Kieselsäure, des Kalks und der Magnesia. Man dampft — am besten in einer Platinschale — 1000 Grm. oder CC. nach Zusatz von etwas Salzsäure zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die abgeschiedene Kieselsäure ab und verfährt damit nach §. 140. II. a. — Im Filtrate bestimmt man Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. a. (36).

6. Bestimmung des Gesammtrückstandes und des Natrons.

a. Man verdampft vorsichtig 1000 Grm. oder CC. Wasser in einer gewogenen Platinschale zur Trockne. Es geschieht dies anfangs direct über der Lampe, zuletzt im Wasserbade. Den Rückstand erhitzt man im Luftbad bei etwa 180° C., bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Man erfährt so die Gesammtmenge der Salze (sammt etwa vorhandenen organischen Substanzen).

b. Man fügt zu dem Rückstande etwas Wasser, dann vorsichtig reine verdünnte Schwefelsäure in mässigem Ueberschuss. (Die Schale ist hierbei zu bedecken, damit durch Spritzen kein Verlust entsteht.) Man stellt jetzt die Schale aufs Wasserbad. Nach 10 Minuten spritzt man die zum Bedecken verwendete Glasschale ab, verdampft den Inhalt zur Trockne, verjagt die freie Schwefelsäure, glüht den Rückstand, zuletzt unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammon (§. 97. 1.), und wägt ihn. Er besteht aus schwefelsaurem Natron, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurer Magnesia und aus etwas abgeschiedener Kieselsäure. Er darf ein feuchtes Lackmuspapier nicht röthen. — Zieht man von seinem Gewichte die

bekannte Menge Kieselsäure, sowie die dem Kalk und der Magnesia entsprechenden Gewichte ihrer schwefelsauren Salze ab, so erfährt man die Menge des im Rückstande vorhandenen schwefelsauren Natrons.

7. Directe Bestimmung des Natrons.

Wünscht man das Natron direct zu bestimmen, so verwendet man zweckmässig das bei der Bestimmung der Schwefelsäure in §. 205. 2. erhaltene Filtrat und verfährt nach §. 209.

8. Aus den in 1. bis 7. ermittelten Zahlen ergibt sich, nachdem man sie auf 1000 Thle. Wasser berechnet hat, die Menge der gebundenen Kohlensäure auf folgende Art.

Man addirt die Mengen Schwefelsäure, welche den gefundenen Basen entsprechen, und zieht von der Summe erstens die direct gefundene, zweitens eine der gefundenen Salpetersäure (eventuell auch der salpetrigen Säure) und drittens eine dem gefundenen Chlor äquivalente Menge (für 1 Aeq. Cl 1 Aeq. SO_3) ab; der Rest ist äquivalent der mit den Basen zu einfach-kohlensauren Salzen verbundenen Kohlensäure. Somit entsprechen 40 der so übrig bleibenden Schwefelsäure 22 Kohlensäure. — Will man zur Controle eine directe Bestimmung der gebundenen Kohlensäure vornehmen, so verdampft man 1000 Grm. oder CC. Wasser in einem Kolben bis auf einen kleinen Rest, fügt etwas Lackmustinctur, dann titrirte Salzsäure oder Salpetersäure hinzu, und verfährt so, wie es Bd. 1. Seite 439 bb. angegeben ist.

9. Controle. Addirt man die Menge des Natrons, Kalks, der Magnesia, der Schwefelsäure, der Salpetersäure, der Kieselsäure, der Kohlensäure und des Chlors, und zieht von der Summe eine dem Chlor äquivalente Menge Sauerstoff ab (da dasselbe mit Metall, nicht mit Oxyd verbunden ist), so erhält man eine Zahl, welche nahezu gleich sein muss der in 6. a. gefundenen Gesammtmenge der Salze. — Vollkommene Uebereinstimmung kann nicht erwartet werden, da beim Eindampfen des Wassers etwa vorhandenes Chlormagnesium partiell zerlegt und basisch wird, da die Kieselsäure etwas Kohlensäure austreibt, da kohlensaure Magnesia sich schwer entwässern lässt, ohne Kohlensäure zu verlieren, und da sie im Abdampfungsrückstande als basisches Salz enthalten ist, während in der Berechnung die dem neutralen Salze entsprechende Menge Kohlensäure aufgeführt wurde. Unter diesen Umständen kommt es somit auch nicht in Betracht, dass etwa vorhandene organische Substanzen (deren wirkliche Menge sich kaum bestimmen lässt), sowie etwaige Spuren von Nitriten vernachlässigt werden und dass der Einfluss, welchen etwa vorhandene Ammonverbindungen auf die Menge des Abdampfungsrückstandes ausüben können, keine Berücksichtigung findet.

10. Bestimmung der freien Kohlensäure.

Dieselbe wird bei Brunnenwassern bequem nach dem §. 139. γ. (Bd. 1. S. 440) beschriebenen Verfahren ausgeführt. Man erfährt hier-

durch die Kohlensäure, welche in dem Wasser mehr enthalten ist, als den einfach-kohlensauren Salzen entspricht, also die freie und die mit den Carbonaten zu Bicarbonaten verbundene.

11. Bestimmung der organischen Materien.

Manche Brunnenwasser enthalten so viel organische Materien, dass sie gelb gefärbt erscheinen, andere enthalten sehr kleine Quantitäten, viele sind so gut wie frei davon. Die völlig genaue Bestimmung der Menge der organischen Materien ist eine keineswegs leichte Aufgabe, und die Methode, welche man früher öfter anwandte: Glühen des bei 180° getrockneten Wasserrückstandes, Behandeln desselben mit kohlensaurem Ammon, nochmaliges gelindes Glühen und Berechnen der organischen Materien aus dem Gewichtsverluste, führt nur zu einem ganz ungenauen Resultate, da man über den Zustand, in welchem sich die Magnesia in dem bei 180° getrockneten und in dem geglühten Rückstande befindet, nie völlige Sicherheit hat, — die Kieselsäure Kohlensäure austreibt, welche beim Behandeln mit kohlensaurem Ammon nicht wieder aufgenommen wird u. s. w. Da es nun aber in Betreff der Verwendung der Gewässer von Wichtigkeit ist, den Gehalt derselben an organischen Substanzen kennen zu lernen, so haben sich viele Chemiker damit beschäftigt, diese Aufgabe zu lösen. Als vollkommen erreicht kann man aber das Ziel keineswegs erachten. Frankland und Armstrong*) kochen eine abgemessene Wassermenge (1 Liter) mit 30 CC. einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure, 0,2 Grm. schwefligsaurem Natron und einigen Tropfen einer Lösung von Eisenchlorür oder Eisenchlorid zwei bis drei Minuten lang. (Enthält das Wasser viel organische Substanzen, so verbindet man die Kochflasche oder Retorte mit einem Rückflusskühler.) Die Flüssigkeit dampft man jetzt in einer Glasschale unter Abhaltung allen Staubes zur Trockne, mischt den durch die vorhergehende Behandlung von Kohlensäure, Salpetersäure und salpetriger Säure freien Rückstand mit vollkommen reinem chromsaurem Bleioxyd, bringt die Mischung in eine Verbrennungsröhre, beschickt diese dann mit Kupferoxyd und mit Kupferdrehspänen, pumpt die Röhre mit Hülfe einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe luftleer, bewirkt dann die Verbrennung in gewöhnlicher Weise, anfangs sehr langsam, führt die Verbrennungsproducte mit Hülfe der Pumpe in eine mit Quecksilber gefüllte und durch Quecksilber abgesperrte Glasröhre über, bestimmt in dem aus Kohlensäure, Stickoxyd und Stickstoff bestehenden Gasgemenge nach gasvolumetrischem Verfahren die Bestandtheile und berechnet daraus den Kohlenstoff und Stickstoff der organischen Substanzen.

Aehnlich verfahren W. Dittmar und H. Robinson**), welche die Frankland-Armstrong'sche Methode modificirt haben. Sie ver-

*) Journ. of the Chem. Soc. 6. 77, — Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 488.
**) Chem. News, 20. Juli 1877.

wenden zur Bestimmung des Kohlenstoffs und des Stickstoffs in den organischen Substanzen des Wassers verschiedene Wassermengen, dampfen eine unter Zusatz von schwefliger Säure, die andere unter Zusatz von schwefliger Säure und etwas Eisenchlorür oder Eisenchlorid, erst in einer schief liegenden Kochflasche, zuletzt in einer Schale — unter Umständen, um die Menge des Rückstandes zu vermehren, unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Kali — zur Trockne und bestimmen in den Rückständen durch Elementaranalyse den Kohlenstoff und Stickstoff. Zur Bestimmung jenes dient ein Verbrennungsrohr, welches eine Silberspirale, dann granulirtes Kupferoxyd enthält. Man fügt zur Absorption des Wassers und der schwefligen Säure einen Apparat an, welcher aus einer Röhre besteht, die concentrirte Schwefelsäure nebst etwas Chromsäure enthält und aus einer zweiten mit Chlorcalcium gefüllten, erhitzt die Silberspirale und das Kupferoxyd im Luftstrom, bis die austretende Luft Barytwasser nicht mehr trübt, schiebt das den Abdampfungsrückstand des Wassers enthaltende Platinschiffchen ein und bewirkt die Verbrennung im Sauerstoffstrom. Als Absorptionsapparat für die Kohlensäure dient ein Natronkalkrohr (Bd. 2. S. 45). — Die Bestimmung des Stickstoffs geschieht nach Varrentrapp-Will (§. 186). Das erhaltene Ammoniak bestimmt man mit Nessler'schem Reagens colorimetrisch vergl. Bd. 2. S. 174). —

In ganz ähnlicher Weise haben auch schon früher F. Schulze*), F. Bellamy**) u. A. empfohlen, den Kohlenstoff in den Abdampfungsrückständen zu bestimmen. Gegen diese Methoden sind verschiedene Einwürfe gemacht***) und namentlich auch hervorgehoben worden, dass beim Abdampfen organische Substanzen durch Verflüchtigung und Zersetzung verloren gehen können. Nichtsdestoweniger können diese Bestimmungen zur Beurtheilung von Wassern, namentlich solchen, welche an organischen Substanzen reicher sind, werthvolle Anhaltspunkte bieten.

Offenbar weil diese Methoden relativ umständlich sind und doch den Zweck nicht vollkommen erreichen lassen, begnügt man sich fast allgemein damit, festzustellen, wieviel übermangansaures Kali durch die im Wasser gelösten organischen Substanzen reducirt wird, und somit, welche Sauerstoffmenge erforderlich ist, um die organischen Bestandtheile des Wassers zu oxydiren.

Vergleichende Versuche dieser Art sind jedenfalls von Werth; einen Zahlenausdruck für die Menge vorhandener organischer Substanzen aber gestatten sie nicht, weil verschiedene organische Materien je nach ihrer Natur verschiedene Mengen übermangansauren Kalis reduciren; noch weniger gestatten sie einen Schluss auf die Schädlichkeit oder Unschädlich-

*) Landwirthschaftliche Versuchsstationen 10. 516, — Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 494.

) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 495. — *) Vergl. J. A. Wanklyn, E. T. Chapman und M. H. Smith (Journ. of the Chem. Soc. [II] 6. 152 und Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 492, — ferner Kubel-Tiemann (a. a. O. S. 98).

keit der im Wasser vorhandenen organischen Bestandtheile, während es doch unzweifelhaft ist, dass in dieser Hinsicht sehr grosse Unterschiede bestehen, und man z. B. den in Fäulniss begriffenen stickstoffhaltigen organischen Stoffen einen ganz anderen Einfluss auf die Gesundheit der das Wasser Geniessenden zuschreiben muss, als gelösten Humussubstanzen.

Um eine Unterscheidung zu ermöglichen zwischen organischen Substanzen, welche leichter und solchen, welche schwerer durch Oxydationsmittel verändert werden, wendet Fleck*) statt des übermangansauren Kalis alkalische Silberlösung an. Die Mengen des reducirten Silbers gestatten natürlich ebensowenig Schlüsse auf die Quantitäten der vorhandenen organischen Substanzen**), aber sie sind ebenso wie die Mengen des zersetzten übermangansauren Kalis vergleichbare Werthe, welche zur Charakteristik der Wasser dienen können. Das Gleiche, aber auch nicht mehr, kann von der Methode von Wanklyn, Chapmann und Smith***) gesagt werden, bei welcher aus der Menge des Ammoniaks, welche beim Kochen des zuerst von Ammoniak befreiten Wassers mit übermangansaurem Kali und Kalihydrat entsteht, ein Schluss auf gewisse (albuminartige) organische Substanzen gemacht wird. Eine quantitative Bestimmung des Stickstoffs der vorhandenen organischen Substanzen wird dabei in keiner Art erzielt, weil bei der erwähnten Behandlung nur bei manchen stickstoffhaltigen Substanzen der Stickstoff vollständig in Ammoniak übergeführt wird, während bei anderen bald ein grösserer bald ein geringerer Antheil in andere stickstoffhaltige Zersetzungsproducte übergeht.

Welche von diesen Methoden bei der Beurtheilung der Brauchbarkeit und Güte eines zum Genusse bestimmten Wassers die besten Dienste leisten wird, muss noch als eine offene Frage betrachtet werden, und es erscheint daher gegenwärtig am entsprechendsten, wenn ich im Folgenden Gelegenheit gebe, die verschiedenen Methoden genauer kennen zu lernen.

A. Methoden, welche auf der Reduction des übermangansauren Kalis beruhen.

Das übermangansaure Kali wurde schon vor fast 30 Jahren von Forchhammer†) zur Prüfung des Wassers auf organische Substanzen angewandt, später auch von Em. Monnier††). Ersterer fügt es zu dem heissen nicht angesäuerten, letzterer zu dem heissen angesäuerten

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. IV. 364.

**) 1 Grm. Traubenzucker scheidet 0,900, — 1 Grm. Harnsäure 1,285, — 1 Grm. Gallussäure 3,812 Grm. Silber ab.

***) Journ. of the Chem. Soc. N. S. V. 591. — †) Institut 1849. 333, — Jahresber. v. Liebig und Kopp 1849. 603. — ††) Compt. rend. L. 1084, — Dingler's polyt. Journ. 157. 132.

Wasser bis zur bleibenden Röthung. In etwas anderer Art wendet man das übermangansaure Kali gegenwärtig an. Man lässt es erst im Ueberschuss einwirken, fügt Schwefelsäure, dann titrirte Oxalsäure zu bis zur Entfärbung, und schliesslich wieder übermangansaures Kali bis zur beginnenden Röthung. H. Trommsdorff*), welcher die frühere Schulze'sche Methode genauer bearbeitete, lässt es erst in alkalischer und nur zuletzt in saurer Lösung wirken, während Kubel**) nur in saurer Lösung oxydiren lässt. Da in alkalischer Lösung die Wirkung eine energischere ist als in saurer, so verbrauchte man bei dem Schulze-Trommsdorff'schen Verfahren unter sonst gleichen Umständen meist etwas mehr übermangansaures Kali als bei dem Kubel'schen, doch sind die Unterschiede in der Regel nicht gross (Kubel-Tiemann a. a. O. S. 109).

Ich gehe nun zur Beschreibung des Schulze-Trommsdorff'schen Verfahrens über, welchem aus dem angeführten Grunde der Vorzug zu geben ist.

α. Erfordernisse.

a. Destillirtes Wasser, welches auf übermangansaures Kali nicht oder kaum irgend reducirend wirkt. Man erhält es, indem man das zu destillirende Wasser mit etwas krystallisirtem übermangansaurem Kali und reinem Natronhydrat versetzt. Das erste übergehende Viertel des destillirten Wassers wird verworfen, das weitere ist brauchbar. Bei den Verbindungsstellen des Destillirapparates sind alle organischen Substanzen (Kitte, Kautschuk etc.) auszuschliessen. Trommsdorff erklärt das Wasser als brauchbar, wenn 100 CC. nicht mehr als 1 CC. der in e. zu besprechenden Chamäleonlösung entfärben.

b. Natronlauge. Dieselbe wird aus dem aus Natrium bereiteten Aetznatron (Natr. hydric. puriss.) dargestellt, indem man 1 Thl. des im Silbertiegel frisch geschmolzenen Präparates in 2 Thln. destillirtem Wasser (s. a.) löst.

c. Verdünnte Schwefelsäure. Man vermischt 3 Volum reines destillirtes Wasser mit 1 Volum reiner concentrirter Schwefelsäure.

d. Oxalsäurelösung ($^1/_{100}$ normale). Man löst genau 0,63 Grm. reinste, durch rasches Abkühlen einer heissen concentrirten Lösung in dünnen Nadeln krystallisirte, bei gewöhnlicher Temperatur auf Filtrirpapier getrocknete Oxalsäure in destillirtem Wasser zu 1 Liter, oder man verdünnt 10 CC. Normaloxalsäurelösung zu 1 Liter. — Die im Liter enthaltenen 0,63 Grm. krystallisirte Oxalsäure reduciren 0,3163 Grm. übermangansaures Kali. Die Oxalsäurelösung ist in einer mit Glasstopfen versehenen Flasche im Dunkeln aufzubewahren.

---

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 344. — **) Anl. zur Untersuchung von Wasser von Kubel und Tiemann, 2. Aufl. S. 104.

e. Lösung von übermangansaurem Kali. Man löst etwa 0,32 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali in 1 Liter reinem destillirtem Wasser. Zur genauen Titrestellung erwärmt man 20 CC. der in d. genannten Oxalsäurelösung, nach Zusatz von 2 CC. reiner verdünnter Schwefelsäure auf 60° C., setzt von der Chamäleonlösung zu bis zu bleibender schwach röthlicher Färbung (Bd. I. S. 277. cc.), und verdünnt auf Grund dieses Versuches wenn nöthig die Lösung des übermangansauren Kalis, so dass 20 CC. dieser genau 20 CC. der Oxalsäurelösung zersetzen. 1000 CC. der so verdünnten Lösung des übermangansauren Kalis enthalten dann genau 0,3163 Grm. desselben. — Die Lösung ist in Flaschen mit Glasstöpsel im Dunkeln aufzubewahren. Bei ihrer Verwendung bedient man sich entweder einer Gay-Lussac'schen Bürette oder einer Bürette mit Glashahn, welche jetzt leicht und billig zu beschaffen und beim Gebrauch sehr bequem sind.

β. Ausführung des Versuchs.

Man bringt 100 CC. des zu untersuchenden Wassers in ein etwa 300 CC. fassendes Kochfläschchen, fügt $^1/_2$ CC. der Natronlauge und 10 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis hinzu, erhitzt zum Kochen, erhält darin 10 Minuten, lässt auf 50 bis 60° C. abkühlen, fügt 5 CC. der verdünnten Schwefelsäure und dann 10 CC. der $^1/_{100}$ normalen Oxalsäurelösung hinzu. Sobald die Flüssigkeit vollkommen farblos geworden, lässt man vorsichtig und unter Umschütteln von der Lösung des übermangansauren Kalis zutröpfeln, bis eben schwache bleibende Röthung eingetreten ist. Die hierzu verbrauchte Menge der Lösung des übermangansauren Kalis, welche gleich ist dem Unterschied der Mengen der Oxalsäurelösung und der Lösung des übermangansauren Kalis, ist zur Zerstörung der in 100 CC. Wasser vorhanden gewesenen organischen Stoffe verwendet worden *).

Man gibt so erhaltenen Resultaten vergleichbare Ausdrücke, indem man die Mengen reinen übermangansauren Kalis oder darin enthaltenen zur Oxydation verwendbaren Sauerstoffs anführt, welche zur Oxydation der organischen Substanzen in 1000 CC. Wasser gedient haben. 1 CC. der oben unter e. genannten Lösung enthält 0,0003163 Grm. übermangansaures Kali oder 0,00008 Grm. verwendbaren Sauerstoff.

*) Dieser Schluss ist jedoch nur richtig, wenn das Wasser keine salpetrige Säure enthält, welche ja auch reducirend auf das übermangansaure Kali wirkt. Ist solche vorhanden, so müssen für je 1 Theil gefundener salpetriger Säure 1,66 Theile festes übermangansaures Kali in Abzug gebracht werden, d. h. für 5 Aeq. salpetrige Säure 2 Aeq. übermangansaures Kali. — Enthält das Wasser Ammoniak in irgend bedeutenderen Spuren, so wird auch dadurch ein Fehler veranlasst. Man kocht in dem Fall das Wasser auf etwa 2 Drittel ein, entfernt hierdurch das Ammoniak, füllt mit destillirtem Wasser auf und schreitet dann erst zur Behandlung mit Chamäleon. Geringe Mengen flüchtiger organischer Substanzen können dabei allerdings entweichen.

Sind zu 100 CC. Wasser mehr als 4 CC. Chamäleonlösung zur Oxydation der organischen Stoffe verbraucht worden, so ist ein zweiter Versuch mit mehr Chamäleonlösung und entsprechend mehr Natronlauge anzustellen, denn der nach dem Kochen unzersetzt bleibende Ueberschuss an übermangansaurem Kali muss sich zu der zersetzten Menge mindestens wie 2 : 1 verhalten. — Bei allen guten Brunnenwassern aber genügt der anfängliche Zusatz von 10 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis, denn 100 CC. solcher Wasser entfärben nicht mehr als 1 bis 2 CC. der Chamäleonlösung.

B. Methode, welche auf der Reduction von Silberoxyd beruht.

H. Fleck*), welcher das salpetersaure Silberoxyd in alkalischer Lösung zuerst zur vergleichenden Bestimmung organischer Materien in Brunnenwassern etc. in Vorschlag gebracht hat, glaubt demselben einen Vorzug vor dem übermangansauren Kali einräumen zu müssen, weil dieses beim Kochen in alkalischer Lösung durch alle organischen Stoffe reducirt werde, während das salpetersaure Silberoxyd bei seiner Anwendung in alkalischer Lösung keineswegs durch alle, wohl aber durch alle diejenigen organischen Stoffe Reduction erleide, von welchen eine nachtheilige Wirkung des Wassers zu erwarten sei. Es wird also z. B. nicht reducirt von den Fettsäuren und ihren Salzen, wie von den Säuren der Milchsäure- und Bernsteinsäuregruppe, während Gallenfarbstoffe, überhaupt animalische und vegetabilische Farbstoffe, Taurin, Blasenschleim, Harnsäure, Gerbsäure, Gallussäure, gelöste Proteinstoffe, Traubenzucker, und vor Allem flüchtige Fäulnissstoffe Reduction bewirken. Man erkennt, dass sich unter den beipielsweise aufgeführten reducirenden Substanzen viele in Wassern sicher schädliche, aber daneben auch ganz unschädliche befinden.

α. Erfordernisse.

a. Alkalische Silberlösung. Man löst 17 Grm. salpetersaures Silberoxyd in etwa 50 CC. Wasser und giesst die Lösung in einen Literkolben, in welchem sich 48 Grm. Natronhydrat und 50 Grm. krystallisirtes unterschwefligsaures Natron in wässeriger Lösung befinden. Man schüttelt um, füllt den Kolben bis zur Marke, schüttelt, giesst die Flüssigkeit in eine grössere Kochflasche und erhitzt sie eine Viertelstunde hindurch zum Sieden. Hierbei scheidet sich etwas Silber ab, entsprechend den in der Lösung vorhanden gewesenen organischen, die Silberlösung zersetzenden Stoffen. Nach 24 Stunden giesst man die Lösung von dem ausgeschiedenen Silber ab. Man bewahrt sie in schwarzen oder geschwärzten

*) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 4. 364.

Flaschen im Dunkeln auf. — Bei ihrer Verwendung bedient man sich einer Giessbürette oder einer Bürette mit Glashahn.

b. Jodkaliumlösung. Man löst $^1/_{20}$ Aeq., d. h. 8,299 Grm. chemisch reines, bei 180° C. getrocknetes Jodkalium zu 1 Liter Wasser. Die Lösung fällt alsdann genau $^1/_{20}$ Aeq. Silber (5,3965 Grm.) aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd aus *).

c. Eine kleine Menge einer frisch bereiteten Mischung von gleichen Raumtheilen einer Lösung von doppelt-chromsaurem Kali, reiner Salzsäure und Stärkekleister, alle von gewöhnlicher Concentration.

β. Ausführung.

Bei der Verwendung der Silberlösung handelt es sich darum, zu ermitteln, wie viel Silber aus der alkalischen Silberlösung durch die in 1 Liter Wasser vorhandenen, auf die Silberlösung wirkenden organischen Substanzen abgeschieden wird. Um dieses Resultat zu erhalten, bedarf es dreier Operationen: a) der Bestimmung des Silbergehaltes der Silberlösung, b) der Behandlung des zu prüfenden Wassers mit einer bekannten Menge der Silberlösung, und c) der Bestimmung des hierbei in Lösung gebliebenen, und somit auch des ausgeschiedenen, Silbers.

a) Man misst 10 CC. der Silberlösung in ein Becherglas, fügt 100 CC. destillirtes Wasser hinzu und lässt alsdann die Jodkaliumlösung aus einer Bürette zufliessen, bis in der Lösung eine Spur Jodkalium vorwaltet. Diesen Punkt findet man, indem man — sobald die Jodsilberausscheidung anfängt schwächer zu werden — untersucht, ob und wann ein auf eine Porzellanschale gebrachter Tropfen der Jodsilberflüssigkeit durch einen Tropfen der Chromsäure-Stärkelösung eben gebläut wird. Die Reaction lässt den kleinsten Ueberschuss an Jodkalium erkennen, weil Jodsilber erst nach sehr langer Berührung beider Tropfen zersetzt wird. Sollte man von der Jodkaliumlösung schon zu viel zugesetzt haben, so setzt man noch etwas Silberlösung zu und nähert sich nun dem Endpunkte vorsichtiger.

b. Man bringt 100 CC. des zu untersuchenden Wassers in ein Becherglas, fügt 10 CC. der Silberlösung zu **), erhitzt zum Kochen, wobei sich gewöhnlich erst ein weisser Niederschlag von Kalk- und Magnesiasalzen bildet, der — wenn Silber ausscheidende organische Substanzen vorhanden sind — allmählich grau bis schwarz wird. Das Kochen setzt man etwa 10 Minuten lang fort, bis der ausgeschiedene Niederschlag

*) Fleck bestimmte den Gehalt der Jodkaliumlösung durch Ausfällen des Jods als Jodsilber nach §. 145. I. a. α.

**) Sollte sich beim Zusatz der Silberlösung sofort ein Niederschlag bilden, so könnte derselbe entweder Schwefelsilber oder metallisches Silber sein, ersteres würde auf Schwefelwasserstoff oder gelöste Schwefelmetalle, letzteres auf die Anwesenheit von Eisenoxydul- (oder auch möglichenfalls Zinnoxydul-) Salzen schliessen lassen.

sich beim Unterbrechen des Erhitzens rasch absetzt. Dann ersetzt man das beim Kochen entwichene Wasser durch destillirtes Wasser und lässt erkalten.

c. Man bestimmt in der vom Niederschlage nicht getrennten kalt gewordenen Flüssigkeit den Gehalt an gelöstem Silber wie in a. Die Differenz der in a. und c. gebrauchten Cubikcentimeter der Jodkaliumlösung entspricht dem gefällten Silber, und zwar entspricht jeder Cubikcentimeter 0,0053965 oder runder 0,0054 Grm. Silber. Durch Multiplication des so gefundenen Silbers mit 10 erhält man die Silbermenge, welche durch 1 Liter des Wassers reducirt wird.

C. Methode, welche auf der Ueberführung des Stickstoffs einweissartiger Körper in Ammoniak beruht.

Diese Methode, welche von Wanklyn, Chapmann und Smith herrührt *), beruht, wie erwähnt, darauf, dass man in einem Destillationsapparate aus dem Wasser durch Kochen mit oder ohne Zusatz einer alkalischen Substanz das als solches vorhandene Ammoniak austreibt, dann die im Wasser vorhandenen eiweissartigen Substanzen durch Kochen mit übermangansaurem Kali und Kalihydrat zersetzt, das dabei entstehende Ammoniak abdestillirt und bestimmt. Die Methode liefert somit zwei Resultate, nämlich erstens als solches vorhandenes und zweitens aus eiweissartigen Substanzen enstandenes Ammoniak.

α. Erfordernisse.

a. Nessler'sches Reagens. Dasselbe wird bereitet, indem man 35 Grm. Jodkalium und 13 Grm. Quecksilberchlorid mit 800 CC. Wasser unter Umrühren zum Sieden erhitzt. Wenn eine klare Lösung entstanden, fügt man tropfenweise von einer kalt gesättigten Quecksilberchloridlösung zu bis eben ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt. Man fügt jetzt noch 160 Grm. Kalihydrat oder 120 Grm. Natronhydrat zu, bringt durch Wasserzusatz auf 1 Liter, fügt noch ein wenig Quecksilberchloridlösung zu und lässt die Flüssigkeit sich absetzen. Die klar gewordene Lösung hat eine ganz schwach gelbliche Färbung. Sie muss, wenn 2 CC. zu 50 CC. Wasser gesetzt werden, welches 0,05 Milligramm Ammoniak enthält, sofort eine gelbbraune Färbung liefern. Die Flüssigkeit ist wohl verstopft aufzubewahren. Zum Gebrauche giesst man von dem Vorrath etwas in ein kleines Fläschchen.

b. Chlorammoniumlösungen von bekanntem Gehalt. Die stärkere enthält in 1 CC. 1 Milligramm NH_3 (durch Auflösen von 3,15 Grm. Chlorammonium mit destillirtem Wasser zu 1 Liter zu bereiten), die

*) Journ. of the Chem. Soc. N. S. V. 591, auch „Water-Analysis" by J. A. Wanklyn and Ern. Th. Chapmann, third edition, London, Trübner u. Comp. 1874.

schwächere enthält in 1 CC. 0,01 Milligramm NH_3 (durch Vermischen von 10 CC. der ersteren Lösung mit 990 CC. destillirten Wassers zu bereiten).

c. Alkalische Lösung von übermangansaurem Kali. Löse 100 Grm. festes Kalihydrat und 4 Grm. krystallisirtes übermangansaures Kali in 500 CC. Wasser, erhitze zum Sieden, erhalte darin etwa 15 Minuten, bringe in einen Halbliterkolben und fülle nach dem Erkalten zu 500 CC. auf.

d. Frisch ausgeglühtes kohlensaures Natron oder eine durch Kochen von allen Ammoniakspuren befreite Lösung von kohlensaurem Natron.

e. Ammoniakfreies destillirtes Wasser. Färbt sich das vorhandene destillirte Wasser irgend, wenn 50 CC. mit 2 CC. Nessler'schem Reagens versetzt werden, so muss man sich eigens ammoniakfreies destillirtes Wasser bereiten. Es geschieht dies leicht, wenn man dem zu destillirenden Wasser eine Spur verdünnte Schwefelsäure zusetzt.

f. Eine tubulirte, mit Glasstopfen versehene Retorte, welche — ganz angefüllt — etwas mehr als 1 Liter fasst. Dieselbe wird in einen starken Retortenhalter frei eingespannt und mit einer grossen Gaslampe, am besten einer Maste'schen, direct und ohne Unterlage erhitzt.

g. Ein grosser Liebig'scher Kühler. Länge der Kühlröhre 90 Cm., Weite 3 Cm. — Der Hals der Retorte wird, mit einem Streifen Schreibpapier umwickelt, direct in die Kühlröhre eingeschoben.

h. Etwa 6 Cylinder von weissem Glas, von etwa 17 Cm. Höhe und etwa 4 Cm. Durchmesser. Dieselben werden beim Gebrauch auf eine weisse Porzellanplatte oder auch auf einen Bogen weissen Papiers gestellt.

i. Messgefässe, nämlich $^1/_2$-Liter-Kolben zum Abmessen des Wassers, ein Messcylinder mit der Marke 50 CC. für die alkalische Lösung des übermangansauren Kalis, eine Bürette für die Salmiaklösung und eine 2-CC.-Pipette für das Nessler'sche Reagens.

Da alle in Laboratorien aufbewahrten Gefässe an ihrer Oberfläche Spuren von Ammonsalzen zu enthalten pflegen, so muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass dieselben unmittelbar vor dem Gebrauche mit reinem destillirtem Wasser auszuspülen sind, wie denn bei dem ganzen Verfahren überhaupt die grösste Reinlichkeit obwalten muss.

β. Ausführung.

a. Man bringt 500 CC. des zu prüfenden Wassers in die gut gereinigte, fest eingespannte und mit dem Kühlapparate bereits verbundene Retorte und erhitzt dieselbe direct mit der Flamme *). Letztere bewegt

*) Sollte das Wasser saure Beschaffenheit haben, so müsste demselben vor dem Erhitzen etwas frisch geglühtes kohlensaures Natron zugesetzt werden, um das Ammoniak frei zu machen. Bei Wassern, welche, wie dies in der Regel der Fall, kohlensaure alkalische Erden enthalten, ist ein solcher Zusatz nicht nöthig.

man anfangs unter der Retorte hin und her und entfernt die Wassertropfen, welche sich zuerst aussen an der Retorte ansetzen, mit einem Tuche. Das Wasser kommt bei dieser Art des Erhitzens rasch zum Sieden. Das Destillat fängt man in einem der Cylinder auf. Sobald 50 CC. überdestillirt sind, ersetzt man den ersten Cylinder (A) durch einen anderen und destillirt weiter bis noch 150 CC. übergegangen sind. In der Retorte befinden sich somit jetzt noch 500 — 200 = 300 CC. — Man unterbricht nun die Destillation für einen Augenblick, giesst 50 CC. der alkalischen Lösung von übermangansaurem Kali durch einen Trichter mit weiter Röhre in den Tubulus der Retorte ein, verschliesst denselben wieder, und setzt die Destillation fort. Sollten sich die Erscheinungen des Stossens zeigen, so wirkt man diesem durch geeignetes gelindes Umschütteln des Retorteninhaltes entgegen. Sobald 50 CC. übergegangen, nimmt man den als Vorlage dienenden Cylinder (B. 1) weg, fängt weitere 50 CC. in einem zweiten (B. 2), die dritten 50 CC. in einem dritten Cylinder (B. 3) auf und unterbricht alsdann die Destillation.

b. Es gilt nunmehr den geringen Ammoniakgehalt der Cylinder A, B. 1, B. 2 und B. 3 zu ermitteln und zwar auf colorimetrischem Wege mit dem oben erwähnten Nessler'schen Reagens *).

Zu dem Ende bringt man mittelst der 2-CC.-Pipette 2 CC. der Nessler'schen Flüssigkeit in den Cylinder A. Enthält dessen Inhalt Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit nach dem Umrühren rothbräunlich, und zwar um so tiefer, je grösser der Ammoniakgehalt. Es handelt sich jetzt darum, durch Vermischen einer gemessenen Quantität der Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalte mit Wasser und Nessler'schem Reagens eine Flüssigkeit von gleichem Farbenton herzustellen. Man bringt also eine gemessene Menge der schwachen (0,01 Milligramm Ammoniak in 1 CC. enthaltenden) Salmiaklösung in einen reinen Cylinder, fügt ammoniakfreies destillirtes Wasser zu bis zur Marke, dann 2 CC. der Nessler'schen Flüssigkeit. Nach gründlichem Umschütteln stellt man diesen Cylinder und den Cylinder A neben einander auf eine weisse Unterlage (eine Porzellanplatte oder einen Bogen weisses Papier) und vergleicht — aber erst nach einigen Minuten —, indem man von oben in die Cylinder sieht, die Farbe ihres Inhaltes. Sind die Färbungen in beiden Cylindern gleich, so ist der Zweck erreicht, denn man kann daraus schliessen, dass der Inhalt des Cylinders A eben so viel Ammoniak enthält, als der andere, dessen Ammoniakgehalt man kennt. Ist die Farbe nicht gleich, so muss man einen neuen zum Vergleiche dienenden Cylinder herstellen, in welchen je nach Umständen eine kleinere oder grössere Menge der Chlorammoniumlösung zu bringen ist.

Ein nachträgliches Zusetzen von Chlorammoniumlösung zu der bereits mit Nessler'schem Reagens versetzten Flüssigkeit ist unstatthaft.

---

*) Diese Methode der Ammoniakbestimmung ist zuerst von W. A. Miller angewandt worden. (Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 459.)

Es entstehen dadurch Trübungen und getrübte Lösungen können nie mit Aussicht auf guten Erfolg in ihren Färbungen verglichen werden. — Weiter ist zu bemerken, dass der Schluss: Flüssigkeiten, welche durch Zusatz von Nessler'schem Reagens gleiche Färbung zeigen, enthielten gleiche Mengen Ammoniak, nur dann richtig ist, wenn die Flüssigkeiten gleiche (mittlere) Temperatur haben (Nessler*), und endlich, dass die colorimetrische Prüfung nach dem angegebenen Verfahren nur gelingt, wenn die in 50 CC. Flüssigkeit enthaltene Ammoniakmenge zwischen 0,0025 Milligr. und 0,0500 Milligr. liegt.

Das so im Cylinder A ermittelte Ammoniak war im Wasser als solches, d. h. in Form eines Ammoniaksalzes, enthalten. Nach vielfältigen Versuchen der Herren Chapmann, Wanklyn und Smith braucht man die Menge des in A gefundenen Ammoniaks nur im Verhältnisse 3 : 4 zu vermehren, um alles Ammoniak zu erhalten, welches in den verwandten 500 CC. Wasser enthalten war. (Man spart auf diese Weise die Prüfung der weiteren Antheile des vor Zusatz der alkalischen Lösung des übermangansauren Kalis erhaltenen Destillates.)

In gleicher Weise wie den Inhalt von A prüft man nun auch den von B. 1, B. 2 und B. 3, addirt die in diesen gefundenen Ammoniakmengen und findet so das Ammoniak, welches durch Einwirkung der alkalischen Lösung des übermangansauren Kalis auf stickstoffhaltige organische Substanzen entstanden ist. Die Herren Chapmann, Wanklyn und Smith nennen das in A gefundene Ammoniak freies Ammoniak, das in B. 1, 2, 3 gefundene Albuminoid-Ammoniak.

12. Bestimmung des Ammoniaks.

Auf die Bestimmung von Ammoniakverbindungen in natürlichen Gewässern legt man bei Wasseruntersuchungen mit Recht grossen Werth, denn ein irgend grösserer Gehalt an Ammoniakverbindungen lässt in der Regel darauf schliessen, dass das Wasser durch Substanzen verunreinigt ist, welche aus Fäulnissprocessen stickstoffhaltiger organischer Substanzen entstanden sind und dass dasselbe durch Lufteinwirkung und Filtration durch Erde von denselben noch nicht genügend befreit worden ist.

Zur Bestimmung des Ammoniaks in Gewässern können ganz verschiedene Methoden angewandt werden, von denen die wesentlichsten hier beschrieben werden sollen.

a. Austreiben des Ammoniaks durch Destillation und Ueberführung desselben in Ammonium-Platinchlorid. Diese Methode wird bei Mineralwasseruntersuchungen öfters angewandt und wird in §. 209 beschrieben werden.

b. Austreiben des Ammoniaks durch Destillation und colorimetrische Bestimmung mittelst des Nessler'schen Rea-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 415.

gens'. Dieses Verfahren ist auf S. 173 u. 174 des 2. Bandes bereits eingehend erörtert worden. — Es eignet sich namentlich dazu, sehr kleine Ammoniakmengen in Gewässern zu bestimmen.

c. Directe colorimetrische Prüfung mit Nessler'schem Reagens, nach Ausfällung des Kalks etc.

Dieses Verfahren, welches sich durch grosse Einfachheit auszeichnet und in den meisten Fällen genügt, ist als eine wesentliche Verbesserung der ursprünglich Chapmann'schen Methode *) zu betrachten. Sie rührt von Frankland und Armstrong **) her und ist von Hugo Trommsdorff ***) verbessert worden.

Man versetzt in einem Cylinder 300 CC. des zu untersuchenden Wassers mit 2 CC. einer Lösung von kohlensaurem Natron (1 Theil kohlensaures Natron, 2 Theile destillirtes Wasser) und 1 CC. einer Lösung von Natronhydrat (1 Theil Natronhydrat, 2 Theile destillirtes Wasser), verstopft, schüttelt und lässt absitzen. In der Regel klärt sich die Flüssigkeit so, dass man 100 CC. klar abgiessen kann; wäre diess nicht der Fall, so müsste man 100 CC. durch ein ausgewaschenes Filter abfiltriren. Man setzt zu den 100 CC., welche sich in einem Cylinder oder einem Reagensglas mit Marke befinden, zunächst 1 CC. des Nessler'schen Reagens' (Bd. II, S. 172). Entsteht hierdurch eine mehr als gelbe Färbung, so fügt man noch 1 CC. hinzu. In einen zweiten Cylinder oder Reagensglas von ganz gleichen Dimensionen und gleicher Beschaffenheit bringt man etwa 90 CC. reines (ammoniakfreies) destillirtes Wasser (Bd. II, S. 173), 0,6 CC. der Lösung von kohlensaurem Natron und 0,3 CC. der Lösung des Natronhydrats, füllt bis zur Marke, lässt aus einer in $^1/_{100}$ CC. getheilten 1-CC.-Pipette eine beliebige Menge der verdünnten Chlorammoniumlösung (Bd. II, S. 172) fliessen, fügt 1 CC. oder nach Umständen 2 CC. des Nessler'schen Reagens' zu, schüttelt, vergleicht nach einigen Minuten die Färbungen in den beiden Cylindern oder Reagensgläsern und verfährt überhaupt genau so wie es Bd. II, S. 174 angegeben ist. Die allgemeinen Regeln und Bedingungen des Gelingens, welche dort angegeben sind, gelten natürlich auch hier. Sollte daher in den 100 CC. das geklärte zu untersuchende Wasser durch das Nessler'sche Reagens eine zu dunkel rothgelbe Färbung annehmen, so müsste eine neue Quantität des geklärten Wassers genommen, mit einer entsprechenden Menge destillirten Wassers zu 100 CC. verdünnt und dann der Prüfung unterworfen werden.

d. Ausfällen des Ammoniaks mittelst Kaliumquecksilberjodids und Bestimmung des Quecksilbers in dem abgeschiedenen Niederschlag.

Dieses von Fleck †) herrührende Verfahren eignet sich namentlich dann, wenn das zu untersuchende Wasser Ammoniak in relativ grösserer

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 478. — **) Daselbst 7. 479. — ***) Daselbst 8. 356. — †) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 5. 263.

Menge enthält. Es ergänzt somit die Methoden b und c, welche sich namentlich für an Ammoniak arme Wasser eignen.

Das Fleck'sche Verfahren beruht darauf, dass man das Ammoniak mit Hülfe des Nessler'schen Reagens' als unlösliches Jodhydrargyrammonium ($NHg_4 J + 2 HO$) — somit in einer Verbindung von constanter Zusammensetzung — ausfällt.

Um dasselbe gut abfiltriren zu können, muss man sorgen, dass es sich zugleich mit kohlensaurem Kalk oder Magnesiahydrat abscheidet; und damit dies sicher eintritt, setzt man dem Wasser etwas einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia zu. Die Bestimmung des Quecksilbers wird bewirkt durch Auflösen des Jodhydrargyrammoniums in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron und maassanalytische Bestimmung des Quecksilbers mittelst Schwefelleberlösung. 4 Aeq. Quecksilber entsprechen 1 Aeq. Ammoniak.

Zur Ausführung der Methode gebraucht man:

Nessler'sches Reagens (Bd. II. S. 172).

Lösung von schwefelsaurer Magnesia (1 : 8).

Lösung von unterschwefligsaurem Natron (1 : 8).

Titrirte Schwefelleberlösung.

Bleizuckerpapier (durch Eintauchen von Filtrirpapier in Bleizuckerlösung (1 : 10) und Trocknen herzustellen und in gut schliessenden Gläsern aufzubewahren).

Die Schwefelleberlösung bereitet man, indem man 10 Grm. kohlensaures Natronkali mit 4 Grm. Schwefel in einem bedeckten Porzellantiegel bis zum ruhigen Fliessen schmelzt, die erkaltete Schwefelleber in Wasser löst, 10 Grm. Natronhydrat zufügt und das Ganze auf 1 Liter verdünnt. In einer gut verschlossenen Flasche hält sich die Lösung wochenlang unverändert. — Zur Titrirung derselben bedient man sich einer Quecksilberchloridlösung von bekanntem Gehalte. Dieselbe kann in 100 CC. etwa 1,0 Grm. Quecksilberchlorid enthalten. Man versetzt 10 CC. derselben mit kohlensaurem Ammon, löst den entstandenen weissen Niederschlag in einigen Tropfen der Lösung des unterschwefligsauren Natrons und fügt aus einer Bürette so lange von der Schwefelleberlösung zu, bis die Flüssigkeit sich unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlages von Schwefelquecksilber, der im Anfang der Reaction flockig, dann körnig erscheint, zu klären beginnt und bis einzelne Tropfen auf Streifen des trocknen mit Bleizuckerlösung getränkten Papieres schwache braune Ringe erzeugen.

Sollte die Schwefelleberlösung zu concentrirt sein, so verdünnt man sie. Ihr Titre ist entsprechend, wenn 100 CC. etwa 0,5 Grm. Quecksilber ausfällen.

Sind alle Vorbereitungen getroffen, so versetzt man in einem Cylinder 200 CC. des zu untersuchenden Wassers mit 0,5 CC. der Lösung von schwefelsaurer Magnesia, fügt 4 CC. des Nessler'schen Reagens' zu, verstopft den Cylinder, schüttelt und lässt absitzen. Sollte der entstehende

Niederschlag nicht roth, sondern in Folge zu geringer Menge von Ammoniak nur gelb erscheinen, so verwendet man eine grössere Wassermenge, und zwar wenigstens 500 CC. Die Quantitäten der Bittersalzlösung und des Nessler'schen Reagens' sind dann entsprechend zu steigern.

Wenn sich der Niederschlag gut abgesetzt hat, giesst man die klare Flüssigkeit so weit als möglich ab, bringt den Niederschlag auf ein Filterchen und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr alkalisch reagirt. Dass das Filtriren und Auswaschen in einer von Schwefelwasserstoff und Ammoniak freien Atmosphäre vorzunehmen ist, versteht sich von selbst.

Das den ausgewaschenen Niederschlag enthaltende Filter füllt man im Trichter ganz mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron, löst so das Jodhydrargyrammonium, wäscht das Filter mit kaltem Wasser aus, bestimmt in der Lösung, welche 100 bis 150 CC. betragen mag, das Quecksilber mittelst Schwefelleberlösung wie oben und bringt schliesslich für 4 Aeq. Quecksilber (400) 1 Aeq. Ammoniak (17,04) in Rechnung.

Bei den Prüfungen der Ammoniakbestimmungsmethoden b, c, d erhielten Kubel und Tiemann*) im Ganzen befriedigend genaue und ziemlich übereinstimmende Resultate.

II. Das zu untersuchende Wasser ist nicht klar.

1. Man füllt dasselbe in eine grosse Flasche von bekanntem Inhalt, verschliesst sie mit einem Glasstopfen, lässt das Wasser durch Stehen im Kalten sich klären, nimmt das klare durch einen Heber so weit als möglich ab, filtrirt den Rückstand und wägt den Inhalt des Filters nach dem Trocknen oder Glühen. Mit dem klaren Wasser verfährt man nach I.

2. Man füllt eine zweite mit eingeschliffenem Glasstopfen versehene Flasche mit dem Wasser, verstopft dieselbe und lässt sie im Dunkeln stehen. Sobald das Wasser klar geworden, entleert man dasselbe sehr vorsichtig mittelst eines Hebers und sorgt dabei, dass der Bodensatz nicht aufgerührt wird. Mit dem letzten Reste des Wassers schüttelt man den Bodensatz auf, giesst ihn in ein kleines Bechergläschen, bedeckt dasselbe und lässt es stehen bis der Niederschlag sich abgesetzt hat. Man giesst alsdann das Wasser fast ab, saugt etwas von dem Bodensatz in Glasröhren auf, welche unten zu Haarröhrchen ausgezogen sind, bringt auf ein Objectglas, deckt ein Deckgläschen auf und untersucht nun mittelst des Mikroskopes, ob der Bodensatz organisirte Substanzen (Bacterien, Infusorien etc.) enthält.

---

*) Kubel-Tiemann, Anl. zur Untersuchung von Wasser, 2. Aufl. S. 97.

In Betreff der Berechnung der Analyse verweise ich auf §. 213 und bemerke nur, dass man gewöhnlich (denn es kann dabei eine gewisse Willkür stattfinden) nachstehenden Grundsätzen folgt:

Chlor bindet man zunächst an Natrium, bleibt ein Rest (was selten vorkommt) an Calcium. Die Schwefelsäure bindet man zunächst an Kalk, die Salpetersäure zunächst an Ammon, einen etwaigen Rest derselben zunächst an Natron, wenn solches vom Chlor nicht ganz beansprucht wird, sonst an Magnesia. Die Kieselsäure führt man unverbunden auf, den Rest des Kalkes und der Magnesia als kohlensaure Salze und zwar in der Regel als einfach-kohlensaure.

Dass zuweilen die Ergebnisse der qualitativen Analyse ein anderes Zusammenberechnen bedingen können, muss stets beachtet werden. Reagirt z. B. das abgedampfte Wasser stark alkalisch, so ist kohlensaures Natron vorhanden, gewöhnlich neben schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, zuweilen auch neben salpetersaurem Natron. Kalk und Magnesia sind alsdann gänzlich an Kohlensäure zu binden.

Bei der Darstellung der Resultate bezieht man die Mengen am bequemsten auf 1000 Gewichtstheile oder — was bei gewöhnlichen Brunnenwassern, welche im specifischen Gewichte von destillirtem Wasser kaum abweichen, so gut wie dasselbe ist — auf 1 Liter. Ich ziehe diese Art der Darstellung jeder anderen, namentlich auch der von Kubel-Tiemann, welche die Bestandtheile in 100 000 Theilen Wasser angeben, vor, weil 1 Liter das Maass ist, mit welchem jetzt Jedermann zu messen gewohnt ist und weil die Bestandtheile, wenn man drei Decimalstellen annimmt, sich in Milligrammen darstellen, also ebenfalls in Werthen, mit denen man bestimmte Begriffe zu verbinden sich gewöhnt hat.

Anhang.

Härtebestimmung der Wasser.

Für technische Zwecke genügt es zuweilen, nur die sogenannte Härte eines Wassers zu bestimmen. Man versteht darunter die Beschaffenheit desselben, welche ihm durch einen grösseren oder geringeren Gehalt an Kalk- und Magnesia-Salzen verliehen wird. Hartes Wasser nennt man solches, welches daran reich, weiches solches, welches daran arm ist. Gesammthärte nennt man die Härte, welche ungekochtes Wasser zeigt, bleibende Härte die, welche das gekochte und durch destillirtes Wasser auf sein ursprüngliches Volum gebrachte Wasser bietet, temporäre Härte die Differenz beider.

Man erkennt, dass man aus den Resultaten der Analyse eines Wassers seine Gesammthärte wie seine bleibende und temporäre Härte zu berechnen vermag. Da aber die Ausführung einer Wasseranalyse immer eine nicht unerhebliche Zeit beansprucht, so suchte man den Zweck auf eine rascher zum Ziele führende Weise zu erreichen und zwar war es Clark *), der zuerst diesen Weg betrat. Sein Verfahren ist mannigfach modificirt worden, aber das Reagens, welches er zuerst anwandte, Seifenlösung, wird bei allen Härtebestimmungsmethoden angewendet. Die Seife zersetzt die im Wasser vorhandenen Kalk- und Magnesia-Salze, und ein geringer Ueberschuss der Seife gibt sich dadurch leicht zu erkennen, dass die Flüssigkeit beim Umschütteln bleibenden Schaum liefert. Da der Eintritt dieser Reaction nur darthut, dass durch die Seifenlösung eben alle Salze der alkalischen Erden zersetzt sind, nicht aber, ob die Zersetzung durch ein Kalksalz oder durch die äquivalente Menge eines Magnesiasalzes bewirkt wurde, so ist das mit Hülfe der Seifenlösung zu erreichende Untersuchungsresultat ein ganz anderes als dasjenige, welches man durch wirkliche Analyse erhält, und es bedarf daher einer Uebereinkunft in Betreff der Art, wie man die mit Seifenlösung zu erhaltenden Resultate ausdrücken soll. Leider ist diese Uebereinkunft in verschiedenen Ländern nicht in gleicher Weise getroffen worden, und man versteht z. B. in Deutschland unter Härtegraden etwas anderes als in Frankreich oder in England.

In Deutschland nämlich nennt man Härtegrade die Einheiten von Kalk (Calciumoxyd), welche sich in 100 000 Theilen Wasser befinden, oder, was dasselbe in anderem Ausdrucke ist, die Milligramme Kalk in 100 Gramm Wasser. Vorhandene Magnesiasalze werden dabei in äquivalenter Menge Kalk in Rechnung gebracht. — In Frankreich dagegen nennt man Härtegrade die Einheiten von kohlensaurem Kalk (beziehungsweise demselben äquivalenten Mengen von Magnesiasalzen) in 100 000 Theilen Wasser und in England die Einheiten von kohlensaurem Kalk in 70 000 Theilen Wasser (die Zahl der Grane in 1 Gallon Wasser). Die verschiedenen Härtegrade verhalten sich somit zu einander wie folgt:

deutsche		französische		englische
0,56	:	1	:	0,70

und deutsche Härtegrade verwandelt man somit in französische durch Multiplication mit 1,7857 und in englische durch Multiplication mit 1,25.

Von den verschiedenen Härtebestimmungsmethoden ist nach den vergleichenden Untersuchungen von Kubel-Tiemann die Clark'sche, ausgeführt in der von A. Faiszt und C. Knausz **) modificirten Weise,

*) Jahresber. für Chemie 1850. 608.

**) Gewerbeblatt aus Würtemberg 1852. 193, — auch chemisch-pharmaceut. Centralbl. 1852. 513.

im Allgemeinen die beste, wobei jedoch nicht verschwiegen wird, dass auch die Methoden von Boutron und Boudet*) und von Wilson**) gewisse Vorzüge haben. Ich begnüge mich hier damit, die erstere Methode zu beschreiben.

α. Erfordernisse.

a. Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt. Man löst 0,523 Grm. reines trockenes krystallisirtes Chlorbaryum (Ba Cl + 2 aq.), das heisst eine 0,120 Grm. Kalk entsprechende Menge, in destillirtem Wasser zu 1 Liter auf. 100 CC. enthalten dann eine 12 Milligrammen Kalk, also 12 deutschen Härtegraden, äquivalente Menge Chlorbaryum.

b. Ein etwa 200 CC. fassendes Glas mit gut eingeschliffenem Glasstopfen. Dasselbe muss da eine Marke haben, bis wohin es von 100 CC. Wasser gefüllt wird.

c. Titrirte Seifenlösung. — Zur Bereitung der Seife erweicht man 150 Theile Bleipflaster (*Emplastrum Lithargyri simplex*) auf dem Wasserbade, fügt 40 Theile reines kohlensaures Kali zu und zerreibt zur gleichförmigen Masse. Man behandelt dieselbe mit starkem Alkohol, lässt absitzen, filtrirt, destillirt von dem Filtrate den Weingeist ab und trocknet die zurückgebliebene Seife im Wasserbade (Hugo Trommsdorff***).

Man löst 20 Theile der so dargestellten Kaliseife in 1000 Theilen verdünnten Weingeistes von 56° Tr. = 0,9213 specif. Gew., — bringt 100 CC. der in a genannten Chlorbaryumlösung in die in b genannte Stöpselflasche und lässt aus einer Bürette so lange von der Seifenlösung zufliessen, bis nach dem Schütteln ein dichter weisser Schaum entsteht, der sich wenigstens fünf Minuten lang auf der Oberfläche der Flüssigkeit erhält. Man setzt die Seifenlösung erst in grösseren Portionen, zuletzt tropfenweise zu und schüttelt nach jedem Zusatz. Das Schütteln geschieht, indem man das Glas aufrecht hält, in der Richtung von oben nach unten.

Ist die Seifenlösung in der oben angegebenen Art richtig bereitet worden, so verbraucht man zu 100 CC. der Chlorbaryumlösung weniger als 45 CC. Nachdem man durch einen zweiten Versuch sich über den Wirkungswerth der Seifenlösung gegenüber der Chlorbaryumlösung Gewissheit verschafft hat, verdünnt man erstere mit Weingeist von 56° Tr. genau so, dass 45 CC. eben hinreichen, um in 100 CC. der Chlorbaryumlösung den beschriebenen Schaum hervorzurufen.

d. Die nachstehende von Faiszt und Knausz durch directe Versuche festgestellte Tabelle.

*) Chem. Centralbl. 1855. 343.

**) Annal. d. Chem. und Pharm. 119. 318, — Zeitschr. f. anal. Chem. 1. 106.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 333.

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrade
3,4 CC.	0,5
5,4 „	1,0
7,4 „	1,5
9,4 „	2,0
Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,25 Härtegraden	
11,3 CC.	2,5
13,2 „	3,0
15,1 „	3,5
17,0 „	4,0
18,9 „	4,5
20,8 „	5,0
Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,26 Härtegraden	
22,6 CC.	5,5
24,4 „	6,0
26,2 „	6,5
28,0 „	7,0
29,8 „	7,5
31,6 „	8,0
Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,277 Härtegraden	
33,3 CC.	8,5
35,0 „	9,0
36,7 „	9,5
38,4 „	10,0
40,1 „	10,5
41,8 „	11,0
Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,294 Härtegraden	
43,4 CC.	11,5
45,0 „	12,0
Die Differenz von 1 CC. Seifenlösung = 0,31 Härtegraden.	

Man ersieht aus der Tabelle, dass die Härtegrade der verbrauchten Seifenlösung nicht genau proportional sind und zwar so, dass die den Differenzen von je 1 CC. Seifenlösung entsprechenden Werthe für die Härtegrade von oben nach unten zunehmen. Gerade um dieses eigenthümlichen Umstandes willen ist die Tabelle zur Erlangung genauer Resultate nothwendig.

β. Ausführung des Versuchs.

aa. Bestimmung der Gesammthärte eines Wassers.

Man bringt von dem zu untersuchenden Wasser 20 CC. in ein Reagensglas, fügt etwa 6 CC. der Seifenlösung hinzu, schüttelt und beobachtet, ob man bloss ein Opalisiren, eine schwache oder eine starke Trübung oder

einen erheblicheren Niederschlag bekommt. Je nach dem Ergebniss dieses Vorversuches wählt man nun die Menge Wasser zum eigentlichen Versuch, d. h. man bringt in die Stöpselflasche von sehr weichen Wassern 100 CC., von weniger weichen 50 CC. und 50 CC. destillirtes Wasser, von härteren 20 CC. und 80 CC. destillirtes Wasser, von harten 10 CC. und 90 CC. destillirtes Wasser. Bildete sich bei dem Vorversuche (dem Schütteln im Reagensrohre) auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine schaumige Haut, so ist dies ein Zeichen, dass Magnesiasalze in grösserer Menge zugegen sind und in dem Falle ist stets ein hoher Verdünnungsgrad unumgänglich nothwendig.

Man lässt nun in das Stöpselglas von der Seifenlösung aus der Bürette zufliessen, schüttelt nach jedem Zusatz und hört auf, sobald der charakteristische Schaum entsteht und bleibt. Beim ersten Versuche lässt man die Seifenlösung anfangs in grösseren Portionen, zuletzt in Quantitäten von je 1 CC. zufliessen, um rasch zu Ende zu kommen, — bei einem zweiten benutzt man die beim ersten gemachte Erfahrung, schreitet rasch vor bis man fast am Ziele ist und erreicht es genau, indem man gegen Ende die Seifenlösung nur tropfenweise zusetzt.

Die Concentration des Wassers kann man im Allgemeinen als richtig betrachten, wenn man 20 bis 45 CC. der Seifenlösung gebraucht. Mehr als 45 CC. dürfen nie verbraucht werden.

Nachdem man die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung abgelesen hat, findet man daraus die Härtegrade mit Hülfe obiger Tabelle auf folgende Weise:

Hat man eine in der Tabelle vorkommende Zahl von Cubikcentimetern Seifenlösung gebraucht, z. B. 22,6, so ergeben sich die entsprechenden Härtegrade direct, also im vorliegenden Falle zu 5,5 (unter der Annahme, dass man 100 CC. des zu untersuchenden Wassers zur Bestimmung verwendet hat). Hat man aber eine andere Anzahl von Cubikcentimetern Seifenlösung gebraucht, so findet man den Härtegrad einfach auf folgende Art:

Man notirt erst die der zunächst niederen Zahl in der Tabelle entsprechenden Härtegrade und addirt hinzu eine Ergänzungszahl, welche gefunden wird, indem man die Differenz zwischen der zunächst niederen Zahl und den verbrauchten Cubikcentimetern Seifenlösung multiplicirt mit der zunächst darunter stehenden Härtegradzahl für die Differenz von 1 CC. Seifenlösung.

Ein Beispiel diene zur Erläuterung:

Man habe gebraucht zu 100 CC. Wasser 43,6 CC. Seifenlösung, so hat das Wasser 11,562 Härtegrade, denn

	43,4 CC. = ...	11,500 Härtegraden
+	43,6 — 43,4 = 0,2 × 0,31 = .	0,062 „
	Sa.	11,562 Härtegrade.

Hatte man das Wasser in verdünntem Zustande angewandt, so ist natürlich der mit Hülfe der Tabelle gefundene Härtegrad entsprechend dem Verdünnungsgrad zu erhöhen also z. B. im Verhältnisse

10 : 100, — 20 : 100, — 50 : 100 etc.

bb. Bestimmung der bleibenden Härte.

Man erhitzt 500 CC. des Wassers in einer etwa 1 Liter fassenden Kochflasche zum Sieden, erhält es darin eine halbe bis ganze Stunde hindurch und sorgt, dass das verdunstende Wasser öfters durch Zusatz von destillirtem Wasser annähernd ersetzt wird. Nach dem Erkalten bringt man das Wasser in einen 500 CC. fassenden Messkolben, spült die Kochflasche mit kleinen Mengen destillirten Wassers nach, füllt den Messkolben bis zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, filtrirt in eine trockene Flasche und bestimmt nun in 100, 50 oder 25 CC. die Härte genau wie oben.

B. Analyse der Mineralwasser*).

§. 206.

Wie wir in der qualitativen Analyse bereits gesehen haben, erweitert sich der Kreis der Stoffe, auf deren Bestimmung bei der Analyse der Mineralwasser Rücksicht zu nehmen ist, im Vergleich zu den in süssen Gewässern zu bestimmenden, beträchtlich, so zwar, dass es im Ganzen namentlich folgende Stoffe sind, auf welche man seine Aufmerksamkeit zu richten hat.

a. Basen: Kali, Natron, Lithion, Caesion, Rubidion, Ammon, Kalk, Baryt, Strontian, Magnesia, Thonerde, Eisenoxydul, Manganoxydul (Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, Thalliumoxydul, Antimonoxyd und zuweilen auch noch Oxyde anderer Schwermetalle).

b. Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Borsäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, unterschweflige Säure, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff, Quellsäure und Quellsatzsäure, Ameisensäure, Propionsäure etc. (arsenige und Arsensäure, Titansäure).

c. Unverbundene Elemente und indifferente Gase: Sauerstoff, Stickstoff, leichter Kohlenwasserstoff.

d. Indifferente organische Stoffe.

Manche von diesen Bestandtheilen kommen in den meisten Quellen in vorwaltender Menge vor, namentlich Natron, Kalk, Magnesia, zuweilen Eisenoxydul, ferner Schwefelsäure, Kohlensäure, Kieselsäure, Chlor und

---

*) Vergleiche den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur qualit. Analyse, 14. Aufl. §. 211.

zuweilen Schwefelwasserstoff. Die übrigen finden sich fast immer nur in geringer, oft in höchst geringer Menge. Die in der obigen Uebersicht eingeklammerten Stoffe sind gewöhnlich nur in dem Abdampfungsrückstande grosser Wassermassen oder in den schlammigen Ocker- oder festen Sinterabsätzen der Quellen nachweisbar *), welche sich bei den meisten Mineralquellen da bilden, wo die Luft auf das abfliessende oder in Reservoirs aufbewahrte Wasser wirkt.

Ich theile den folgenden Abschnitt ein: 1. in die Ausführung der Analyse und 2. in die Berechnung, Controle und Zusammenstellung der Resultate.

1. Ausführung der Mineralwasseranalyse.

Die Ausführung der Analyse zerfällt der Natur der Sache nach in zwei Abtheilungen, nämlich erstens in die Arbeiten, welche an der Quelle selbst zu unternehmen sind, — zweitens in die, welche im Laboratorium ausgeführt werden.

A. Arbeiten an der Quelle.

I. Apparat und Erfordernisse.

§. 207.

Im Folgenden finden sich, zur Erleichterung der Sache, die Gegenstände aufgezählt, welche erforderlich sind, wenn man die an der Quelle vorzunehmenden Arbeiten ausführen will.

1. Ein gewöhnlicher Stechheber von etwa 200 bis 250 CC. Inhalt.
2. Vier Kochflaschen von ungefähr 300 CC. Inhalt. Jede enthält etwa 3 Grm. von Kohlensäure gänzlich freies Kalkhydrat oder solches von bekanntem Kohlensäuregehalt (Bd. 1, S. 436) und, sofern das Mineralwasser kohlensaures Natron enthält, etwa $1^1/_2$ Grm. trockenes Chlorcalcium. Jede Kochflasche ist sammt Kalkhydrat etc. und zugehörigem Kautschukstopfen gewogen und das Gewicht auf einer angeklebten Etiquette bezeichnet. Die Kochflaschen müssen annähernd gleiche Weite der Mündung haben, so dass ein Stopfen mit eingesetzten Glasröhren, wie ihn Fig. 89, Bd. 1, S. 437 zeigt,

*) Dass man, sofern in solchen Bleioxyd, Kupferoxyd, Zinnoxyd etc. gefunden wird, mit grösster Sorgfalt prüfen muss, ob diese Oxyde auch wirklich aus dem Wasser stammen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren, habe ich bereits bei der qualitativen Analyse erwähnt.

welcher am besten fertig vorbereitet mitgenommen wird, auf alle Kochflaschen passt.

3. Ein richtiges Thermometer mit recht deutlicher Scala.
4. Etwa 8 weisse Flaschen von 2 bis 3 Liter Inhalt mit gut schliessenden Glasstopfen.
5. Vier weisse, etwa 6 bis 7 Liter fassende Glasflaschen mit gut schliessenden Glasstopfen.
6. Ein ganz reiner, zuletzt mit destillirtem Wasser ausgespülter, leerer Schwefelsäureballon in Korb, mit Kautschukstopfen.
7. Ein Liter- und ein $^1/_2$-Liter-Kolben.
8. Zwei grosse und ein mittelgrosser Trichter.
9. Schwedisches Filtrirpapier.
10. Kolben, Bechergläser, Weingeistlampe, Aeolipile (kleines Weingeistgebläse), Löthrohr, Glasstäbe, Glasröhren, Kautschukschläuche, Feilen, Scheere, Messer, Kautschuk- und Korkstopfen, Bindfaden etc.
11. Reagentien und zwar vornehmlich folgende: Ammon, Salzsäure, Essigsäure, salpetersaures Silberoxyd, Chlorbaryum, oxalsaures Ammon, Gerb- und Gallussäure (oder Galläpfelinfusion), Lackmustinctur (frisch bereitete), Reagenspapiere. —

Zu diesen Erfordernissen kommen unter gewissen Umständen noch folgende:

a. *Wenn das Wasser Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthält.*

12. Eine Auflösung von Jod in Jodkalium von bekanntem Gehalt. — Dieselbe muss sehr verdünnt sein, am besten so, dass 1 CC. etwa 0,001 Grm. Jod enthält. Eine solche erhält man, wenn man zu 1 Vol. der Bunsen'schen Jodlösung (§. 146. b. γ.) 4 Vol. Wasser mischt.
13. Stärkemehl.
14. Eine Quetschhahnbürette und einige Pipetten.
15. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure, von arsenigsaurem Natron oder von essigsaurem Kupferoxyd und eventuell die auf Seite 193 des Bandes II genannten Reagentien sammt Apparat.

b. *Wenn das Wasser viel Eisenoxydul enthält, und dieses an der Quelle direct (volumetrisch) bestimmt werden soll.*

16. Eine Lösung von übermangansaurem Kali. Dieselbe verdünnt man zur Prüfung stark eisenhaltiger Wasser so, dass 100 CC. etwa 0,100 Grm. Eisen aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überführen. Zur Prüfung schwacher Eisenwasser muss dieselbe noch verdünnter sein. — Wenn dieselbe an Ort und Stelle titrirt werden soll, so braucht man ferner abgewogene Stückchen Clavierdraht oder eine titrirte Auflösung von Oxalsäure (Bd. 1, S. 277), ferner Bürette und Pipette.

c. *Wenn im Wasser die sämmtlichen aufgelösten Gase bestimmt werden sollen.*

Man bedient sich alsdann, je nachdem die Wasser arm oder reich an Kohlensäure sind, der in §. 208. 10. a. oder b. beschriebenen Methoden und bedarf somit

17. der daselbst beschriebenen Apparate.

d. *Wenn die Gase bestimmt werden sollen, die sich frei aus der Quelle entwickeln.*

Es werden alsdann

18. Die Apparate erfordert, welche §. 208. 11. beschrieben sind.

e. *Hat die Quelle einen tiefen Brunnenschacht, und soll das Wasser aus verschiedener Tiefe des Schachtes untersucht werden*, so ist

19. der Bd. II. auf S. 189 abgebildete und beschriebene Apparat nöthig.

f. *Soll das specifische Gewicht gasreicher Quellen bestimmt werden*, so bedarf man

20. einer Flasche oder besser mehrerer Flaschen, wie solche §. 208. 13. abgebildet und beschrieben sind.

II. Specielle Ausführung.

§. 208.

1. Man prüft das Wasser in Betreff seines äusseren Ansehens (Farbe, Klarheit etc.). Hierbei ist zu beachten, dass ein Wasser oft auf den ersten Anblick klar erscheint, während es bei genauer Besichtigung in einer grossen weissen Flasche einzelne oder viele, farblose oder gefärbte Flöckchen oder dergl. wahrnehmen lässt. — Ist letzteres der Fall, so lässt man eine Flasche einen Tag lang an einem kühlen dunklen Orte stehen, entfernt dann das klare Wasser durch vorsichtiges Abziehen mittelst eines Hebers und betrachtet etwaige auf dem Boden abgelagerte Substanzen unter dem Mikroskop. Man wird dabei öfters Infusorien, Pflanzen niedrigster Art etc. entdecken *).

2. Man beobachtet, ob sich aus der Quelle Gase entwickeln, ob das Wasser eingefüllt in ein trocknes Glas Gasperlen an den Glaswänden ansetzt und beim Schütteln in halbgefüllter Flasche Gas entbindet.

3. Man prüft den Geschmack und Geruch des Wassers. Zur Entdeckung sehr geringer Mengen von Riechstoffen füllt man eine Wasser-

---

*) Vergl. Schulz in den Jahrbüchern des Vereins für Naturkunde im Herzogthume Nassau. Heft VIII, S. 49.

flasche halb mit Wasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt stark, nimmt die Hand weg und beobachtet dann, ob ein Geruch wahrnehmbar ist.

4. Man prüft die Reaction des Wassers mit den verschiedenen Reagenspapieren, auch wohl mit blauer und ganz schwach gerötheter Lackmustinctur, und beobachtet, ob die Farben, welche blaues Lackmuspapier und Curcumapapier im Wasser angenommen oder gezeigt haben, beim Trocknen der Streifen an der Luft sich ändern oder nicht.

5. Man prüft die Temperatur des Wassers. Lässt sich dieselbe so bestimmen, dass man das Thermometer in die Quelle senken und seinen Stand genau beobachten kann, während es im Wasser bleibt, so ist diese Bestimmungsmethode die einfachste und beste; anderenfalls senkt man eine grosse Flasche mit darin befindlichem Thermometer in die Quelle, lässt jene, nachdem sie sich gefüllt hat, noch längere Zeit in der Quelle, zieht sie dann heraus und beobachtet den Stand des in der Flasche stehenden Thermometers. — Strömt das Wasser aus einem Rohre aus, so lässt man es in einen grösseren Glastrichter fliessen, dessen Röhre man auf geeignete Art so verengt, dass ungefähr eben so viel Wasser abläuft als oben einströmt. Man befestigt alsdann das Thermometer in der Mitte der im Trichter befindlichen Wassermasse und beobachtet nach längerer Zeit seinen Stand.

Die Angabe der Quellentemperatur muss durch folgende Notizen vervollständigt werden:

a. Datum,
b. Temperatur der Luft,
c. Bemerkung, ob die Temperatur der Quelle in den verschiedenen Jahreszeiten constant ist, was man meist an Ort und Stelle erfahren kann.

6. Man füllt die in §. 207, 4. und 5. genannten Flaschen und den Schwefelsäureballon mit Wasser. Hierbei ist die grösste Vorsicht nöthig, dass sich das Wasser der Quelle nicht trübt, was gar leicht geschehen kann, wenn man genöthigt ist, die Flaschen durch Eintauchen in ein Quellenbassin oder einen Quellenschacht zu füllen und dabei am Boden oder den Wänden anstreift. Lässt sich das Wasser nicht ganz klar einfüllen, so muss es in vier der acht kleineren und in die grösseren Flaschen filtrirt werden. Man wendet grosse Trichter an mit faltigen Filtern von reinem, gutem Filtrirpapier, so dass das Filtriren sehr rasch von Statten geht. Nicht selten lässt sich das Filtriren dadurch umgehen, dass man die 6 bis 7 Liter fassenden Flaschen mit dem Wasser füllt, dieselben 1 bis 2 Stunden im Schatten ruhig stehen lässt und dann, nachdem sich die Flocken am Boden der Flasche vollkommen abgesetzt haben, das klare Wasser mittelst eines Hebers in andere Flaschen abfüllt. — Die Flaschen werden gut verschlossen und wohl bezeichnet. —

Da auf dem Wasserspiegel der Quellen zuweilen Unreinigkeiten schwimmen, so ist es immer räthlich, die Flaschen ganz und hinlänglich tief unterzutauchen. Gilt es, jede Bewegung des Wassers der Quelle zu vermeiden, so versieht man die Flasche oder den Kolben mit der in Fig. 77 dargestellten Vorrichtung. Sobald man den Daumen lüftet, füllt sich das Gefäss durch die frei gewordene Oeffnung mit Wasser, während die Luft durch das über dem Wasserspiegel mündende Rohr entweicht.

Ist der Wasserspiegel tief, so dass die Länge des Armes zum Eintauchen der Flaschen nicht hinreicht, so bindet man die zu füllenden Flaschen fest an eine Stange, oder man senkt sie, durch ein Gewicht beschwert, vermittelst einer Schnur unter den Wasserspiegel. Um den Flaschen bei letzterem Verfahren die aufrechte Stellung zu sichern, kann man sich eines Netzes bedienen, in dessen Mitte ein etwas grösseres Loch ist. Man

Fig. 78.

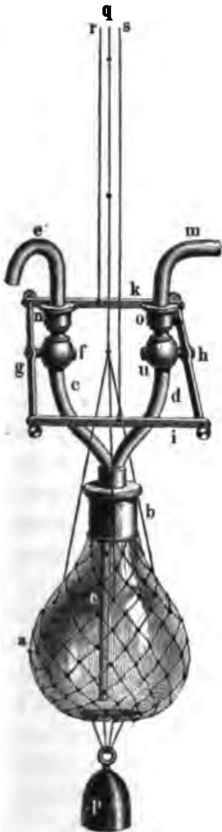


Fig. 77.



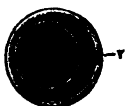
steckt durch dasselbe den Hals der Flasche, bindet das Netz unter dem Boden derselben zusammen, hängt unten ein hinlänglich schweres Gewicht an und befestigt am Halse der Flasche eine starke Schnur.

Ist die Mineralquelle so gefasst, dass ein tiefer Brunnenschacht vorhanden, und will man Wasser aus verschiedener Tiefe des Schachtes entnehmen, so bedient man sich zweckmässig des in Fig. 78 dargestellten Apparates.

Der Glaskolben von starkem Glase *a* hat oben eine luftdicht aufgekittete Messingfassung *b*, welche zwei Messingröhren *c* und *d* trägt. *c* setzt sich nach unten, von der Messingfassung an, in eine Glasröhre *e* fort, welche fast bis auf den

Boden des Kolbens reicht. Die Röhre *d* dagegen geht unten in einen halbmondförmigen Schlitz *v* in Fig. 79 über, welcher die Glasröhre umgibt und zwar am alleroberсten Theile innerhalb der Messingfassung. Einen hervorstehenden Rand darf der Schlitz nicht haben.

Fig. 79.



Die Messingröhren sind verschliessbar durch die Hähne *f* und *u*, deren drehbare, mit weiter Bohrung versehene Zapfen in Verbindung stehen mit den Hebeln *g* und *h* und mit Hülfe derselben leicht gedreht werden können. Soll die Drehung beider Hähne gleichzeitig stattfinden, wie dies in der Regel geschehen muss, so verbindet man die Hebel *g* und *h* mit den Bügeln *i* und *k*. Bei der Stellung, welche die Figur zeigt, sind beide Hähne geschlossen, während beide offen sind, wenn man den Bügel *i* in die Höhe zieht. Damit man diese Stellungen nicht verwechselt, kann man in die Hebel *g* und *h* an den Enden, welche den Bügel *i* berühren, die Buchstaben *oo* eingraviren lassen, welche „oben offen" bedeuten und somit anzeigen, dass die Hähne dann offen sind, wenn die so bezeichneten Enden der Hebel nach oben gerichtet sind. Die Röhrenfortsätze *e'* und *m* sind auf die Hähne mit kleinen conischen Zapfen luftdicht aufgeschliffen und werden durch die Schrauben *n* und *o* gehalten. Der Kolben ist mit einem Netze von weisser Seidenschnur umgeben, an dem unten das Gewicht *p* angehängt, oben aber mittelst dreier Schnüre die zum Einsenken und Messen der Tiefe dienende Knotenschnur *q* befestigt ist. Die Schnur *r* führt zum Bügel *k*, die Schnur *s* zum Bügel *i*. Die Schnüre werden am oberen Ende an Holzrollen befestigt, welche so bezeichnet sind, dass man dieselben nicht verwechseln kann.

Beim Gebrauche gibt man zunächst dem Apparate, welcher leer und rein sein muss, die Stellung der Hähne, welche die Figur zeigt, bei der somit beide geschlossen sind, und lässt den Apparat in dem Quellenschachte unter den Wasserspiegel bis zu der gewünschten Tiefe einsinken. Während dieses Einsenken von der Person *Q* verrichtet wird, hält *R* die Schnur *r* und *S* die Schnur *s* zwar ganz lose, aber mit der Aufmerksamkeit, dass der Kolben sich nicht um seine Axe dreht und die Schnüre sich nicht umschlingen. Nachdem der Apparat längere Zeit eingesenkt und die dadurch bewegte Quelle wieder ganz in Ruhe gekommen ist, zieht *S* an der Schnur *s*, während *R* die Schnur *r* nachlässt. Sofort hebt sich der Bügel *i*, während *k* sich senkt; die Hähne sind somit offen und das Wasser dringt durch *e' e* ein, während die Luft durch den das Glasrohr oben umgebenden Schlitz und somit durch *m* entweicht. Die Luft steigt in grossen Blasen im Wasser auf, und das Aufhören dieser Erscheinung bezeichnet die Beendigung des Füllens. *R* zieht jetzt an *r*, während *S s* nachlässt. Die Hähne sind nun wieder geschlossen, und der Apparat wird an *q* herausgezogen, während *r* und *s* nur lose zu führen sind. Der Kolben erweist sich bei richtiger Construction ganz gefüllt und zeigt beim Umdrehen keine Luftblase oben. Zum Entleeren kehrt man ihn

um, bringt *m* über die betreffende Flasche und öffnet, indem man den Bügeln die entgegengesetzte Stellung gibt, die Hähne *).

7. Zum Behufe der Bestimmung der Gesammtkohlensäure **) füllt man jede der §. 207. 2. genannten, Kalkhydrat, beziehungsweise Kalkhydrat und Chlorcalcium, enthaltenden, sammt dem dazu gehörenden Kautschukstopfen gewogenen Kochflaschen unter gelindem Umschwenken fast bis zum Halse mit der Quelle frisch entnommenem Wasser.

Gestattet die Quelle ein Eintauchen der Kochflasche, so versieht man sie mit dem Stopfen mit zwei Glasröhren (Fig. 80) und taucht sie in der Art ein, dass das Wasser durch *ab* einströmt, während die Luft durch *cd* entweicht. — Sollte die Quelle in einem engen Bohrloche zu Tage kommen und somit ein Eintauchen der Kochflaschen nicht gestatten, so senkt man den Stechheber, nachdem man ihn mit Mineralwasser ausgespült hat, allmählich ein, so dass er sich langsam von unten nach oben füllt, wischt ihn nach dem Herausziehen aussen rasch ab und entleert ihn dann in die betreffende gewogene Kochflasche.

Fig. 80.



Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre aus, so hält man die gewogene, Kalkhydrat etc. enthaltende Kochflasche ohne Weiteres unter den Ablauf, doch nicht so dicht, dass kohlensaures Gas, welches nicht selten — ohne vom Wasser absorbirt zu sein — mit demselben ausströmt, in die Kochflasche gelangen kann.

Sobald eine Kochflasche in angegebener Art gefüllt ist, wird der dazu gehörende Kautschukstopfen fest eingedreht und mit Pergamentpapier überbunden.

Soll die Menge der Kohlensäure in Wasser bestimmt werden, welches man mit Hülfe des in §. 208. 6. genannten Apparates (Fig. 78) aus der Tiefe eines Brunnenschachtes geholt hat, welches daher mit Kohlensäure in höherem Grade übersättigt sein kann, so ist es am sichersten, wenn man die gesammte Menge des in dem Kolben *a* enthaltenen Wassers verwendet. Man verfährt in dem Falle in folgender Weise. In eine Koch-

*) Der von mir benutzte Apparat hat folgende Dimensionen: Inhalt des Kolbens 600 CC., Lumen der Messingröhren 7 Mm., Bohrung der Hähne 5 Mm., Länge der Hebel 90 Mm., Länge der Bügel 105 Mm., Schwere des anzuhängenden Gewichtes 2,5 Kilogramm.

**) In Betreff anderer Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure vergl. §. 139. I, b. β. Die im Text beschriebene zeichnet sich durch Einfachheit aus und übertrifft alle anderen Methoden an Genauigkeit (Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 56).

flasche, welche etwa $1^1/_2$ Mal so viel fasst als der Kolben *a*, bringt man eine mehr als genügende Menge kohlensäurefreies Kalkhydrat (oder eine gewogene Menge Kalkhydrat von genau bekanntem Kohlensäuregehalt) und eventuell eine zur Zersetzung vorhandenen kohlensauren Natrons mehr als genügende Menge festes Chlorcalcium. Man schraubt nun, nachdem man den Kolben *a* mit aus der Tiefe geholtem Wasser gefüllt hat, um jeden Hebel allein bewegen zu können, die Bügel *i* und *k* ab, dann auch die Röhrenansätze *m* und *e* und entfernt die kleinen Flüssigkeitsmengen, welche sich über den drehbaren Zapfen der Hähne, sowie in den Röhrenfortsätzen befinden. Nun wird der Kolben umgedreht, so dass der Hahn *u* sich an der tiefsten Stelle befindet, und der Bauch des Kolbens schräg nach oben gerichtet ist; dann führt man *u* in die Mündung der Kochflasche ein, öffnet zuerst den Hahn *u*, dann vorsichtig auch den Hahn *f*. Es entleert sich auf diese Art der Kolben durch *u*, während durch *f* Luft eindringt. Sobald etwa $^1/_4$ des Inhaltes ausgelaufen, schliesst man die Hähne, verstopft die Kochflasche mit ihrem Kautschukpfropf und bewegt sie gelinde, um das Kalkhydrat aufzuschütteln und die Absorption der etwa aus dem Wasser beim Entleeren entbundenen und in die Kochflasche gelangten Kohlensäure zu bewirken. In gleicher Weise entleert man die folgenden Viertheile des Wassers. Ist dies geschehen, so bringt man, um auch das in dem Kolben *a* zurückgebliebene kohlensaure Gas nicht zu verlieren, etwa 50 CC. Kalkwasser oder ganz dünne Kalkmilch in den Kolben, schüttelt längere Zeit und entleert diese, wie das zum Nachspülen verwendete Wasser ebenfalls in die Kochflasche. Dieselbe wird nun verstopft und zugebunden.

Der Inhalt des Kolbens *a*, also die Menge des bei diesem Versuche verwandten Wassers, ist durch genaues Einmessen von Wasser zu bestimmen.

Da die Menge der in einem Wasser gelösten freien Kohlensäure abhängig ist vom Drucke, welcher auf demselben lastet, so bestimmt man — um denselben angeben zu können — den Barometerstand.

8. Enthält die Quelle Schwefelwasserstoff, so bestimmt man denselben mit Hülfe der titrirten Jodlösung (§. 207. 12.) genau nach der in §. 148. I. a. beschriebenen Weise. — Enthält das Wasser der Quelle unterschwefligsaures Alkali, so ist natürlicherweise, bevor man aus dem verbrauchten Jod den Gehalt an Schwefelwasserstoff berechnet, die der — besonders zu ermittelnden — unterschwefligen Säure entsprechende Menge Jod von der im Ganzen verbrauchten abzuziehen. — Wünscht man eine gewichtsanalytische Controle der maassanalytischen Bestimmung, so wähle man die in §. 148. I. c. besprochene Methode mit Kupferlösung oder mit einer Auflösung von arseniger Säure.

Da es bei alkalischen Mineralwassern zur Entscheidung der Frage, ein wie grosser Theil der gefundenen Schwefelverbindung als Schwefelwasserstoff, als Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall oder als Schwefelmetall

zu berechnen sei, von Wichtigkeit ist, zu wissen, ob das Wasser bei andauerndem Durchstreichen eines indifferenten Gases seinen Schwefelgehalt ganz oder theilweise verliert, so leite man einen Strom von Wasserstoffgas, welcher erst durch eine concentrirte alkalische Lösung von übermangansaurem Kali, dann durch Kalilauge gestrichen ist, durch eine abgemessene Menge des Mineralwassers, welche sich in einem mit doppelt durchbohrtem Korke verschlossenen Kolben befindet. In die eine Oeffnung ist die bis auf den Boden des Kolbens reichende Röhre gepasst, durch welche das Gas eintritt, die andere Oeffnung trägt eine dicht unter dem Stopfen endigende, rechtwinkelig gebogene Röhre. Sobald das austretende Gas keine Spur von Schwefelwasserstoff mehr enthält, und somit eine kleine Menge ganz schwach blauer Jodamylumlösung nicht mehr entfärbt (was erst nach vielen Stunden einzutreten pflegt), unterbricht man das Einleiten und bestimmt in dem so behandelten Mineralwasser wiederum den Schwefelgehalt mittelst Jodlösung oder mittelst Kupferlösung oder einer Auflösung von arseniger Säure. Das Durchleiten des Wasserstoffgases durch das Mineralwasser ist an einem kühlen und schattigen Orte vorzunehmen. — Durch gleichzeitige Anwendung einer Luftpumpe lässt sich das Austreiben des absorbirten Schwefelwasserstoffs wesentlich beschleunigen.

Die Schwefelverbindung, welche unter solchen Umständen im Wasser gelöst bleibt, ist bei den Mineralwassern, welche auch freien Schwefelwasserstoff enthalten, Schwefelwasserstoff-Schwefelmetall. So geeignet auch dieses, auch von W. B. und E. Rogers*) empfohlene Verfahren ist, um in solchen Wassern, welche nur oder fast nur freien Schwefelwasserstoff und kein unterschwefligsaures Salz enthalten, die gestellte Frage zu entscheiden**), so verliert es doch seine Brauchbarkeit bei den Schwefelwassern, welche vorzugsweise lösliche Schwefelmetalle oder Schwefelwasserstoff-Schwefelmetalle und neben diesen — wie dies öfters der Fall sein wird — unterschwefligsaure Salze enthalten.

Man bestimmt in solchen den an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefel zunächst zusammen und dann wohl am besten mit Hülfe einer Cadmiumlösung, weil diese so empfindlich wie jede andere Metallsalzlösung ist (Anal. Belege Nro. 85) und nicht von unterschwefligsaurem Natron afficirt wird. Der Niederschlag von Schwefelcadmium kann jedoch, da er leicht Chlorcadmium enthält, nicht direct gewogen werden (Anal. Belege Nro. 86), sondern man muss den Schwefel darin nach §. 148. II. A. 1. oder 2. bestimmen. Man treibt nun aus einer neuen Wassermenge zunächst den freien, dann den an Schwefelmetall zu Sulfhydrat gebundenen Schwefelwasserstoff aus, bestimmt beide, indem man die austretenden Gase durch ammoniakalische Silberlösung streichen lässt, und findet schliesslich (wenn

*) Journ. f. prakt. Chem. 64. 123.

**) Vergl. meine Analyse des Weilbacher Mineralwassers, Journ. f. prakt. Chem. 70. 8. Ferner meine Analyse des Grindbrunnens bei Frankfurt a. M., Jahresber. des physikal. Vereins zu Frankfurt für 1873 bis 1874, S. 74.

kein Bisulfuret zugegen ist) aus der Differenz den an Metall zu Einfach-Schwefelmetall gebundenen Schwefel.

Man kann sich dabei des Verfahrens bedienen, welches Simmler*) bei der mit grosser Sorgfalt ausgeführten Analyse des Stachelberger Mineralwassers angewandt hat. Man treibt zunächst mit Hülfe von reinem Wasserstoffgas unter Mitanwendung einer Luftpumpe das freie Schwefelwasserstoffgas aus, giesst dann zu dem davon befreiten Wasser durch eine Trichterröhre eine Auflösung von schwefelsaurem Manganoxydul und entfernt den hierdurch in Freiheit gesetzten (mit Schwefelmetall als Sulfosäure verbunden gewesenen) Schwefelwasserstoff.

Filtrirt man das Schwefelmangan ab und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd, so entsteht — sofern unterschwefligsaures Salz zugegen war — ein Niederschlag, welcher Schwefelsilber und neben diesem in der Regel Chlorsilber enthält. Man filtrirt ihn ab, entfernt das Chlorsilber durch Ammon, löst das ausgewaschene Schwefelsilber in Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Silber als Chlorsilber und berechnet daraus die unterschweflige Säure, vergl. §. 168 (254). — Die Bestimmung des Silbers im Schwefelsilber braucht man selbstverständlich nicht an der Quelle auszuführen.

In dem abfiltrirten Schwefelmangan hat man den mit Metall zu Monosulfuret verbundenen Schwefel; — enthält aber das Wasser ein Bisulfuret (in welchem Falle es in grösseren Mengen gelblich erscheint), so ist dem Mangansulfür derjenige Schwefel als freier Schwefel beigemengt, welcher mit Monosulfuret zu Bisulfuret verbunden war; beim Behandeln des Niederschlages mit Salzsäure bleibt derselbe ungelöst zurück.

Ich begnüge mich damit, die Grundlage des Verfahrens genau mitgetheilt zu haben und füge hinzu, dass in der oben citirten Abhandlung der von Simmler zum Austreiben des Schwefelwasserstoffs benutzte Apparat abgebildet und genau beschrieben ist.

9. **Enthält das Wasser kohlensaures Eisenoxydul** in etwas grösserer Menge, zeigt es somit bei Zusatz von Gallus- und Gerbsäure eine ziemlich dunkelviolette Färbung, so versucht man das Eisenoxydul mit Hülfe der verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali (§. 207. 16) volumetrisch zu bestimmen (vergl. Bd. I. S. 279). Man misst zu dem Ende etwa 500 CC. Wasser ab. Der Versuch wird in einem weissen Glasgefässe gemacht, das auf einem Bogen weissen Papieres steht. Das Wasser ist zuvor mit verdünnter Schwefelsäure zu versetzen.

Man stellt mehrere Versuche an, bis man hinlänglich constante Resultate erhält**). Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff oder enthält

*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 27.

**) Dies rasche Verfahren ist namentlich insofern von hohem Werthe, als man mit Hülfe desselben in kurzer Zeit prüfen kann, um wie viel das Wasser der Quellen an Eisenoxydul abnimmt, bis es in die Reservoirs und aus diesen in die Bäder gelangt, oder um wie viel es beim Aufbewahren in Krügen nach kürzerer oder längerer Zeit verliert. — Die Eisenbestimmungen, welche ich so bei einer vorläufigen Untersuchung

es organische Substanzen in irgend erheblicher Menge, so lässt sich diese Bestimmungsmethode nicht anwenden *), — bei an Chlormetallen reichen Wassern fallen die Resultate aus dem Bd. I. Seite 281 angegebenen Grunde zu hoch aus, wenn man nicht alle daselbst angegebenen Vorsichtsmaassregeln genau einhält **).

10. Sollen die sämmtlichen im Wasser aufgelösten Gase bestimmt werden, so füllt man

a) wenn es sich um die Untersuchung eines kohlensäurearmen Wassers handelt, zunächst einen Kolben, wie ihn Fig. 81 zeigt, ganz mit demselben. Man senkt zu dem Ende den mit dem Mineralwasser gefüllten Kolben mittelst einer Stange oder durch Gewichte beschwert in den Brunnenschacht und saugt mittelst der bis auf den Boden des Kolbens hinabreichenden Röhre von Gutta-Percha *a* das Wasser aus dem Gefässe so lange auf, bis es vollständig durch anderes ersetzt ist. Um bei den Unterbrechungen des Aufsaugens den Rückfluss des Wassers im Rohre zu verhindern, dient der Hahn *b* oder ein kleines Röhrenstück von vulcanisirtem Kautschuk, das man durch Zusammendrücken mit den Fingern schliessen kann. — Der Kolben ist ventilartig mit einer vulcanisirten Kautschukplatte *c* überbunden, die vermöge ihrer Elasticität dem Rohre einen seitlichen Durchgang gestattet, nach dem Herausziehen desselben aber die Mündung vollständig verschliesst. Die im Brunnenschachte gefüllte Flasche wird nach Entfernung des Saugrohrs aus der Tiefe emporgezogen.

Ist dies geschehen, so verbindet man rasch mit der Flasche einen sogenannten Kautschukhahn ***) *a*, Fig. 82, den man mit ausgekochtem Wasser anfüllt und verschliesst (R. Bunsen †).

Fliesst das Mineralwasser aus einer Röhre aus, so verbindet man diese mit einem Kautschukschlauch, leitet denselben bis auf den Boden

der Schwalbacher Quellen ausführte, stimmten fast genau überein mit den Resultaten der Gewichtsanalyse. — Auch beim Fassen eisenhaltiger Quellen leistet das genannte Verfahren die wesentlichsten Dienste, indem man mit Hülfe desselben jedes besondere Quellchen gleich an Ort und Stelle mit hinlänglicher Genauigkeit prüfen kann.

*) Bei blosser Anwesenheit von Schwefelwasserstoff neben Eisenoxydul könnte man wohl folgende Modification anwenden, die ich jedoch noch nicht erprobt habe. Man bestimmt, eine wie grosse Menge Jodlösung einer bestimmten Menge übermangansaurer Kalilösung in ihrer Wirkung auf eine gleiche Menge ganz verdünnten reinen Schwefelwasserstoffwassers entspricht; dann prüft man 500 CC. des Mineralwassers mit Jodlösung und 500 CC. mit übermangansaurem Kali. Erstere Prüfung liefert den Schwefelwasserstoff, letztere dann den Eisengehalt, wenn man von der verwendeten Chamäleonlösung das Quantum abzieht, welches der verbrauchten Jodlösung in seiner Wirkung auf Schwefelwasserstoff gleichkommt.

**) Der eigenthümliche Geruch, den man meist bei der Prüfung angesäuerter salinischer Wasser mit übermangansaurem Kali wahrnimmt, rührt öfters von Brom oder Chlorbrom her. Bei Untersuchung der Elisabethenquelle zu Homburg v. d. H. beobachtete ich den Bromgeruch aufs Deutlichste.

***) Ein solcher Kautschukhahn ist bereits Bd. II, S. 59 beschrieben worden.

†) Gasometrische Methoden, 2. Aufl. S. 18.

des Kolbens, lässt längere Zeit hindurch Wasser einströmen und verschliesst endlich den Kolben mit dem Kautschukhahn wie zuvor angegeben.

Man verbindet alsdann das andere Ende des Hahns *a* mit dem Rohr *b*, bringt in letzteres etwas Wasser und setzt es mittelst des Kautschukhahns *d* mit dem eingetheilten Rohr *c* in Verbindung. Letzteres muss mindestens $1^1/_2$ Mal so viel fassen, als das Volumen des in dem Wasser gelösten Gases kalt und bei gewöhnlichem Druck gemessen beträgt. — Wollte man daher das beschriebene Verfahren bei kohlensäurereichen Wassern anwenden, so müsste man bei einer angenommenen passenden Grösse der Röhre *c* so kleine Wassermengen nehmen, dass die Bestimmung der neben Kohlensäure im Wasser gelösten Gase unthunlich würde.

Fig. 82.



Fig. 81.

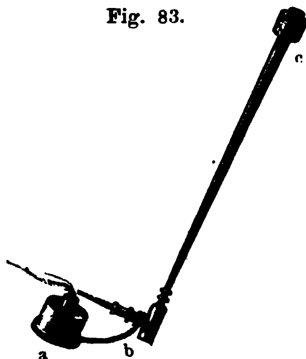


Man neigt jetzt den Apparat so weit, dass etwas Wasser in den Bauch der Kugel *b* tritt, und kocht, während der Hahn *a* geschlossen und der Hahn *d* geöffnet ist, so lange, bis alle atmosphärische Luft ausgetrieben und durch Wasserdampf ersetzt ist, worauf man das vulcanisirte Kautschukröhrchen *e* vermittelst einer Ligatur oder Klemmschraube verschliesst. Nach dem Erkalten des Apparates öffnet man den Hahn *a*. Das Wasser in dem Kolben beginnt sogleich zu kochen und sein Gas in den luftleeren Raum zu entlassen. Man erwärmt ungefähr $1^1/_2$ Stunden lang, ohne die Temperatur von 90° C. zu überschreiten. Das Wasser im Kolben bleibt hierbei in stetem Kochen und alles Gas entweicht aus demselben. Man erhitzt jetzt den Kolben etwas stärker, bis sich in Folge der grösseren Ausdehnung der Dämpfe das ausgekochte Wasser genau bis an die Ligatur *d* erhebt. In dem Augenblicke, wo dies der Fall ist, schliesst man die Ligatur, entfernt die Röhre *c* von dem Rohre *b* und öffnet sie unter Quecksilber durch Lüften der Ligatur bei *e*, um das erhaltene Gas an der Röhreneintheilung (unter Berücksichtigung des Barometer-, des Thermo-

meter- und des Quecksilberstandes in der Röhre) zu messen (R. Bunsen *). Steht kein eingetheiltes Rohr *c* zu Gebot, so kann man sich auch eines nicht eingetheilten bedienen, dessen Inhalt man kennt. Sobald nach Oeffnung der Ligatur das Quecksilber innen und aussen gleich hoch steht, schliesst man die Ligatur wieder, lässt dann das in die Röhre eingedrungene Quecksilber in einen graduirten Cylinder fliessen, misst es, zieht sein Volumen von dem Rauminhalt der ganzen Röhre ab und erfährt so das Volumen des ausgetriebenen Gases.

Da man an der Quelle den ganzen Apparat zur wirklichen Analyse der ausgetriebenen Gase nicht leicht zur Hand haben wird, so ist es am sichersten, wenn man sie in zugeschmolzenen Röhren vom Ort der Quelle zum Laboratorium mitnimmt. Man ersetzt zu dem Ende die Röhre *c* durch ähnlich gestaltete, nicht eingetheilte Röhren, welche in der Nähe des dickeren Theiles oben und unten so verengt sind, dass sie später leicht abgeschmolzen werden können, verfährt so wie oben beschrieben, und schmilzt, nachdem das Auskochen vorüber und die Ligatur bei *d* geschlossen ist, die Röhre an den ausgezogenen Stellen mittelst eines Löthrohres, wie es Fig. 83 darstellt **), oder mit Hülfe einer Aeolipile ab. Es ist zweckmässig, zwei bis drei Röhren auf diese Weise zu füllen. Da die Gesammtmenge des Gases in Bezug auf ein bestimmtes Wasserquantum schon durch den ersten Versuch bekannt ist, so ist es bei den zum Transport des Gases bestimmten Röhren gleichgültig, ob sie alles ausgetriebene Gas enthalten oder ob ein kleiner Theil desselben in der Siedekugel bleibt.

Fig. 83.



Anstatt des angegebenen Bunsen'schen Verfahrens kann man sich auch anderer Methoden bedienen.

Lothar Meyer empfiehlt den Ludwig'schen, auf das Princip der Toricelli'schen Leere gegründeten Apparat ***) in der von ihm angegebenen und von Nawrocki beschriebenen †) Modification. Er wandte denselben bei Analyse der Thermen zu Landeck an ††).

---

*) Gasometrische Methoden 2. Aufl., S. 18.

**) *a* ist eine kleine, etwa 3 Grm. Oel fassende Lampe; sie ist mittelst eines etwas biegsamen Drahtes und der kleinen Hülse *b*, durch welche die Löthrohrspitze gesteckt wird, mit dem Löthrohre verbunden. Durch Biegen des Drahtes gelangt man leicht dahin, der Flamme die richtige Beschaffenheit zu geben. Der Kork *c* dient als Mundstück, um den ganzen Apparat mit den Zähnen allein halten und regieren zu können.

***) Setschenow, Wiener Sitz.-Ber. Bd. 36, S. 293; Schöffer, ibid. Bd. 41. S. 589.

†) Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 120.

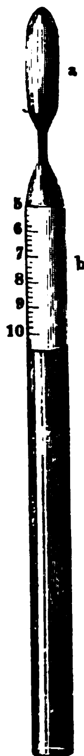
††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 236.

Herbert Mc. Leod*) erhitzt unter gleichzeitiger Anwendung einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe.

Die Ausführung dieser sehr gute Resultate liefernden Methoden erfordert complicirtere Apparate, welche an den angegebenen Stellen der Zeitschrift für analytische Chemie abgebildet sind.

b. Bei kohlensäurereichen Mineralwassern sind die in a. beschriebenen Verfahrungsweisen weniger anwendbar. Das Entweichen der anderen gelösten Gase wird bei solchen durch die sich in reichlicher Menge entwickelnde Kohlensäure befördert und man kann daher des luftleeren Raumes eher entbehren. Ich bediene mich bei solchen Wassern folgender Methode. Ein etwa 500 CC. fassender Kolben wird in der zuvor beschriebenen Weise mit Mineralwasser gefüllt, dann ein durchbohrter, unter Mineralwasser gekneteter Kautschukpfropf aufgesetzt und in diesen, dessen Höhlung nunmehr Wasser enthält, eine Gasleitungsröhre eingedreht, welche mit destillirtem Wasser gänzlich gefüllt ist. Die Röhre ist erst in rechtem Winkel, dann in stumpfem Winkel gebogen; der schief abwärts führende lange Theil ist am Ende aufwärts gekrümmt. Es gelingt auf angegebene Art ohne Mühe, Kolben und Gasleitungsrohr vollkommen mit Wasser zu füllen. Man stellt jenen auf ein Drahtnetz und taucht das aufgebogene Ende der Röhre in eine Schale, welche ausgekochte Kalilauge von etwa 1,27 specif. Gewicht enthält, und in die eine mit ausgekochter Kalilauge gefüllte Röhre von beifolgender Gestalt umgestürzt ist. Der Theil *a*, Fig. 84, fasst ungefähr 5 CC. Den Theil *b* versieht man vor dem Gebrauche mit einem aussen aufgeklebten Papierstreifen, auf dem man eine kleine Scala anbringt, welche den Inhalt des darüber befindlichen Röhrenstückes in Cubikcentimetern angibt. Die Scala wird leicht und rasch angefertigt, indem man aus einer Quetschhahnbürette in die umgekehrte Röhre Wasser ausfliessen lässt, bis die Flüssigkeit den gleich weiten Theil der Röhre erreicht; jetzt lässt man bis zu einer ganzen Zahl von Cubikcentimetern ausfliessen, macht den ersten Strich, lässt einen weiteren Cubikcentimeter einfliessen, macht wieder einen Theilstrich etc. — Nachdem man die Mündung der Gasleitungsröhre unter die Oeffnung des Kalilauge enthaltenden Rohres gebracht hat, fängt man an, den Kolben langsam zu erhitzen. Die entweichende Kohlensäure wird von der Kalilauge absorbirt, die unabsorbirbaren Gase sammeln sich in dem Theile *a*. Man erhitzt allmählich zum Kochen und setzt dies fort, bis das Gasvolum sich nicht mehr vermehrt. Nach Entfernung der Gasleitungsröhre lässt man erkalten, misst unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck das

Fig. 84.



*) Journ. of the chem. soc. [II] Bd. 7, p. 307. — Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 364.

Gas an der Scala, schmelzt alsdann mittelst einer Aeolipile oder des in Fig. 84, Seite 197 abgebildeten Löthrohrs den Theil *a* ab, um dessen Inhalt in das Laboratorium zu transportiren und dort weiter zu prüfen. — Sollte bei einer ersten Auskochung das Gas die Röhre nicht bis zur Scala füllen, so würde man das von einer zweiten Wassermenge gelieferte Gas in dieselbe Röhre leiten. — Es ist zweckmässig, in dieser Weise zwei Röhren zu füllen. Der Fehler, den man bei dieser Methode dadurch macht, dass man das Wasservolum nicht ganz genau kennt, aus welchem das Gas stammt (denn es wird beim Erwärmen ein Theilchen in die Röhre getrieben, bevor es sein Gas abgegeben hat, und in dieser zwar stark, aber doch nicht so erhitzt, dass man sicher sein könnte, alles und jedes Gas auszutreiben), sowie dass man die Tension des in der Kalilauge enthaltenen Wassers nicht genau in Rechnung bringen kann, ist jedenfalls geringer als der, den man begeht, wenn man kleine Mengen sehr gasreicher Wasser nach der in *a* beschriebenen Methode behandelt und dabei kaum messbare Quantitäten unabsorbirbarer Gase erhält.

11. Wünscht man die Natur der Gase genau kennen zu lernen, welche der Quelle frei entströmen, so fängt man sie in 40 bis 60 CC. fassenden Proberöhren auf. Dieselben werden wie es Fig. 85 zeigt, mittelst eines Korkes oder Kautschukrohres zum Behufe der Auffangung des Gases mit einem Trichter luftdicht verbunden. Die Röhren sind bei *a* bis zur Dicke eines dünnen Strohhalmes vor der Lampe ausgezogen. Sollen grössere Gasmengen aufgefangen werden, so benutzt man Arzneiflaschen mit ausgezogenem Halse (Fig. 86). Nachdem man die Röhrchen oder Flaschen mit dem Mineralwasser gefüllt und mittelst eines Korks oder Kautschukschlauches mit dem Trichter luftdicht verbunden hat, taucht man den mit der Trichtermündung nach oben gekehrten Apparat unter den Quellenspiegel ein und saugt mittelst einer bis auf den Boden des Röhrchens oder der Flasche reichenden engen Röhre das bei der ersten Füllung mit Luft in Berührung gewesene Wasser so lange auf, bis man überzeugt sein kann, es durch anderes Wasser aus der Quelle ersetzt zu haben. Man dreht

Fig. 85.

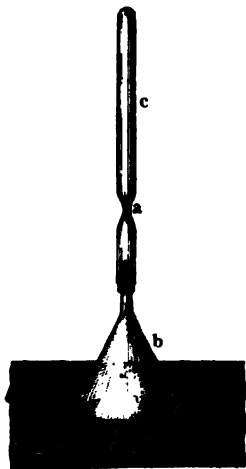
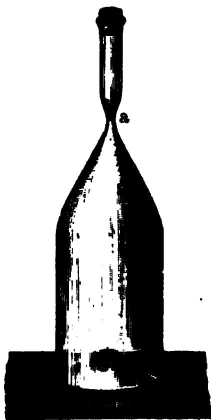


Fig. 86.

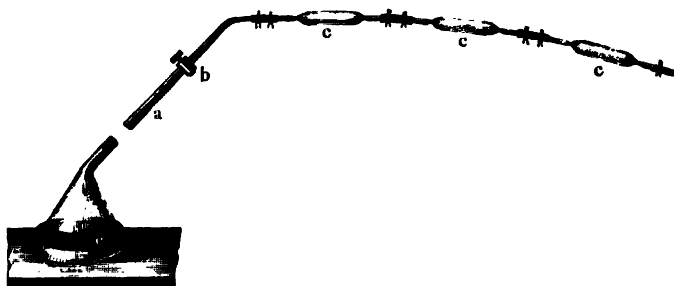


jetzt den Apparat unter Wasser um und lässt das Quellengas durch den Trichter aufsteigen. Werden die Blasen in dem Trichterhalse oder unter der Verengerung des Röhrchens zurückgehalten, so kann man sie leicht durch Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage zum Aufsteigen bringen.

Man lässt so viel Gas eintreten, dass das Röhrchen und der Hals des Trichters damit erfüllt sind, schiebt alsdann eine Schale unter den Trichter, hebt die Vorrichtung mit Hülfe derselben heraus, erwärmt die verengte Stelle des Röhrchens oder der Flasche zunächst, um die Feuchtigkeit zu entfernen und schmilzt alsdann ab. Da die im Trichter über dem Niveau der Schale emporragende Wassersäule den Druck des Gases gegen den der Atmosphäre verringert, so hat man ein Aufblasen des Glases nicht zu befürchten (R. Bunsen*). Zum Erwärmen und Abschmelzen bedient man sich einer Aeolipile oder des Seite 197 genannten Löthrohres. Es ist erforderlich, mehrere Röhren oder Flaschen auf diese Art zu füllen.

Macht die Beschaffenheit der Quelle ein Füllen der Röhren auf diese Art nicht möglich, so bedient man sich eines mittelst eines Bleiringes *c* (Fig. 87) beschwerten Trichters, welchen man an einer starken Schnur

Fig. 87.



in die Quelle versenkt (R. Bunsen**). Das Rohr des Trichters wird durch einen Kautschukschlauch mit der Zinnröhre *ab*, und diese mit den Glasröhrchen *c,c,c* verbunden. Nachdem man den Trichter durch Aussaugen der Luft bis zum Hahn *b* mit Wasser gefüllt hat, lässt man das aufzufangende Gas in den Trichter aufsteigen, bis es sich unter einer den Atmosphärendruck überwiegenden Pressung befindet. Man öffnet sodann den Hahn *b* und lässt dasselbe durch die Sammelröhren *ccc* so lange strömen, bis man überzeugt sein kann, dass alle atmosphärische Luft verdrängt ist. Die 40 bis 60 CC. fassenden Röhrchen, deren ausgezogene Enden an der zum Abschmelzen bestimmten Stelle etwas verdickt und verengt sind, und deren man drei bis vier zugleich anwenden kann, sind

*) Gasometrische Methoden 2. Aufl., S. 3. **) Gasometrische Methoden 2. Aufl., S. 5.

durch kleine Kautschukschläuche verbunden. Sie werden, nach vorgängiger Erwärmung, an der ersten und letzten Kautschukverbindung durch Zusammenpressen mit den Fingern oder Schraubenklemmen luftdicht verschlossen, und endlich, sobald ihre Temperatur wieder so weit gesunken ist, dass der äussere Luftdruck den inneren ein wenig überwiegt, der Reihe nach abgeschmolzen.

Bei Säuerlingen besteht das den Quellen frei entströmende Gas oft so vorwaltend aus Kohlensäure, dass man eine sehr grosse Zahl von Röhren füllen muss, um nach Absorption der Kohlensäure durch Kalihydrat schliesslich nur eine zu weiterer Untersuchung genügende Menge der anderen Gase (Stickgas, Sumpfgas, Sauerstoffgas) zu erhalten. — Bei solchen Quellen ziehe ich es vor, an der Quelle einerseits das Verhältniss zwischen durch Kalihydrat absorbirbaren und nicht absorbirbaren Gasen zu bestimmen und andererseits die unabsorbirbaren Gase allein aufzufangen, einzuschmelzen und später genau zu untersuchen.

Um ersteren Zweck zu erreichen, füllt man einen 20 bis 30 Mm. weiten, 200 bis 300 CC. fassenden graduirten Cylinder mit Mineralwasser unter Aussaugen des erst eingedrungenen mittelst einer Glasröhre und stürzt ihn je nach Beschaffenheit der Quelle in deren Bassin, oder in eine mit Mineralwasser gefüllte Porzellanschale um. Man füllt ihn im ersten Fall unmittelbar, im zweiten mit Hülfe des oben beschriebenen in die Quelle gesenkten Trichters, der in dem Falle statt mit Sammelröhren mit Kautschukschlauch und Gasentwicklungsrohr zu versehen ist, ganz mit den Quellengasen. Nun hebt man ihn, wenn nöthig, mit einer Porzellanschale aus der Quelle, saugt das Sperrwasser mittelst einer Pipette fast vollständig aus der Schale, ersetzt es durch ausgekochte Kalilauge und bewegt den Cylinder, um die Absorption der Kohlensäure zu befördern. Nachdem sie gänzlich beendigt ist, liest man das Volumen des unabsorbirten Gases unter Berücksichtigung von Temperatur und Druck ab. Bei manchen Quellen ist selbst bei Anwendung grösserer Cylinder ein Messen des unabsorbirten Gases nur dann möglich, wenn ihr oberer Theil verengt ist, Fig. 88.

Fig. 88.



Fig. 89.



Um nun die unabsorbirbaren Gase allein aufzufangen, bediene ich mich eines grossen, flachen, durch einen Bleiring stark beschwerten Blechtrichters, dessen enge Röhre mit einem Kautschukschlauch und einer engen Gasleitungsröhre verbunden ist. Letztere taucht in eine ausgekochte Kalilauge enthaltende Schale, in welche ein Röhrchen von der Form der Fig. 89 umgestürzt ist; den Kautschukschlauch, mit welchem die Gasleitungsröhre verbunden ist, hat man zuvor mit einem vorläufig geöffneten Schraubenquetschhahn versehen.

Sobald man überzeugt sein kann, dass das aus dem Trichter kommende Gas völlig frei von atmosphärischer Luft ist, bringt man das aufgebogene Ende der Gasleitungsröhre unter die Röhre Fig. 89 und sorgt durch geeignetes Schliessen des Quetschhahnes für ein geregeltes Zutreten kleiner Gasblasen. Da dieselben fast ganz absorbirt werden, so dauert es natürlich lange Zeit, bis das Rohr etwa zur Stelle *a* gefüllt und zum Abschmelzen geeignet ist.

12. Entströmt der Quelle Schwefelwasserstoffgas, so nimmt man, um dieses zu bestimmen, einen grösseren Kolben mit etwas ausgezogenem Halse zu Hülfe, füllt denselben mit Mineralwasser, schiebt über den Hals ein Stück eines weiten mit Natronlauge gereinigten Kautschukschlauchs, welches mit einem starken Quetschhahn versehen ist, steckt in das andere Ende des kleinen Schlauches einen Trichter, füllt diesen ebenfalls mit Wasser, dreht das Ganze unter dem Wasserspiegel um und fängt die Gase auf. Sobald der Kolben gefüllt ist, schliesst man den Quetschhahn, stülpt den Kolben in ein Becherglas um, welches mit überschüssigem Ammon versetztes Kupferchlorid enthält, öffnet den Quetschhahn, lässt soviel von der Lösung eintreten, als man für genügend erachtet, schliesst dann den Hahn, schüttelt, lässt längere Zeit stehen und bestimmt endlich in dem abzufiltrirenden Schwefelkupfer den Schwefel (aus dessen Menge das Volumen des Schwefelwasserstoffs zu berechnen ist) nach §. 148. II. A. 2. a. Zieht man die so gefundene Menge Schwefelwasserstoff ab von den in 11. bestimmten, durch Kalilauge absorbirbaren Gasen, so erhält man das Volumen der Kohlensäure.

13. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes gasreicher Mineralwasser bedient man sich zweckmässig der in Fig. 90 dargestellten Flaschen.

Fig. 90.



Sie fassen 200 bis 300 CC. Ihr Hals geht, so wie es die Figur zeigt, in eine möglichst gleichweite, etwa 50 Mm. lange, cylindrische Röhre über, welche ein Lumen von 5 bis 6 Mm. hat, und an welcher sich eine eingeätzte Millimeterscala befindet. Die Oeffnung der Flaschen muss ganz rund sein, damit sie mit den dazu gehörenden Kautschukstopfen luftdicht verschlossen werden können. Man taucht eine solche Flasche, um sie zu füllen, unter den Wasserspiegel, während man eine enge Glasröhre einschiebt, um der Luft leichten Austritt zu gestatten. Es füllt sich alsdann die Flasche ohne alle Schwierigkeit. Gegen Ende nimmt man die Glasröhre, welche man während der Füllung mehr und mehr heben muss, ganz heraus.

Sobald der Wasserstand etwa bis in die Mitte des ausgezogenen Halses reicht, verschliesst man die Oeffnung unter Wasser mit dem Daumen, nimmt die Flasche heraus und setzt ungesäumt den wohl einzudrehenden und zu überbindenden Kautschukstopfen auf. In diesem Zustande wird die Flasche transportirt. Es ist gut, wenn man 3 bis 4 solcher Flaschen füllt. Jede derselben muss ein besonderes Futteral von Pappe haben, um sie beim Transport gegen das Zerbrechen zu schützen. — In Ermangelung solcher Flaschen fülle man in gleicher Art mehrere enghalsige Arzneiflaschen, welche mit einer Scala am Halse nicht versehen zu sein brauchen.

14. Man nimmt auf Alles Rücksicht, was die Quelle etwa Besonderes bietet und was überhaupt für die Untersuchung von Interesse sein kann; so namentlich darauf, wie viel Wasser und wie viel freies Gas die Quelle liefert, — ob diese Mengen in verschiedenen Jahreszeiten, bei verschiedenem Wasserstande benachbarter Flüsse constant sind oder nicht, — ob das Niveau constant ist, — ob sich in den Ausflussröhren und etwaigen Reservoirs ein schlammiger Absatz oder ein fester Sinter bildet (von welchem dann eine ziemliche Menge mitzunehmen ist), — welcher Formation das Gebirge angehört, in dem die Quelle zu Tage kommt, — wie tief sie entspringt, — wie sie gefasst wurde, — welches die vorwaltende Wirkung des Wassers ist u. s. w.

B. Arbeiten im Laboratorium.

I. Qualitative Analyse.

Dieselbe wird nach der in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse, vierzehnte Aufl. §. 211 beschriebenen Weise ausgeführt *).

II. Quantitative Analyse.

§. 209.

Der Gang, den man bei der quantitativen Analyse der Mineralwasser zu befolgen hat, ist verschieden je nach der Abwesenheit oder Gegenwart von kohlensaurem Alkali. Da er bei alkalischen Wassern (so werden diejenigen genannt, welche doppelt kohlensaures Alkali enthalten) ein-

*) Mineralwasser, die lange in Krügen aufbewahrt worden sind, zeigen oft Geruch nach Schwefelwasserstoff, auch wenn sie im frischen Zustande ganz frei davon waren. Es rührt dies daher, dass ein Theil der schwefelsauren Salze, in Berührung mit dem feuchten Korke oder anderweitigen organischen Substanzen, zu Schwefelmetallen reducirt wird, aus denen alsdann die freie Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

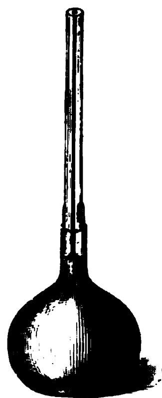
facher ist, so wollen wir zuerst den Gang bei diesen betrachten, und zwar gehen wir dabei von der Annahme aus, dass alle Stoffe vorhanden sind, welche in der Regel neben einander in alkalischen Wassern vorzukommen pflegen. Alsdann soll darauf aufmerksam gemacht werden, inwiefern bei salinischen Wassern der Gang sich anders gestaltet und was bei der Analyse von Schwefelwassern zu bemerken ist.

Der eigentlichen Analyse lässt man vorangehen die

Bestimmung des specifischen Gewichts.

a. Bei gasarmen Wassern bringt man eine Flasche Mineralwasser und eine Flasche destillirtes Wasser auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. — Man füllt alsdann ein mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Fläschchen von wenigstens 100 Grm. Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem Mineralwasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewichte des Wassers in das Gewicht des Mineralwassers dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren. — Hat man ein etwas grosses Gläschen mit eingeschliffenem, langem, durchbohrtem Stopfen, ein sogenanntes Pyknometer (Fig. 91), so ist dessen Anwendung zur Bestimmung des specifischen Gewichtes vorzuziehen. Man achte sorgfältig, dass sich keine Gasblasen in den mit Wasser gefüllten Gläsern befinden, sowie darauf, dass man die Fläschchen beim Abtrocknen nicht mit der Hand erwärmt. Am meisten Sicherheit gegen Ungleichheit der Temperatur bei den abzuwägenden Flüssigkeiten bieten die jetzt sehr üblichen Pyknometer mit eingeschliffenen Thermometern.

Fig 91.



b. Bei gasreichen Mineralwassern ist diese Methode nicht ausführbar, wenn man nicht zuvor das Wasser von einem Theile seiner Kohlensäure befreit. Dass man aber dann nicht mehr das wahre specifische Gewicht des Mineralwassers, wie es die Quelle liefert, findet, und dass verschiedene Analytiker zu abweichenden Resultaten kommen müssen, liegt auf der Hand. — Bei solchen Wassern bestimmt man somit das specifische Gewicht mit Hülfe der Flaschen, welche in §. 208. 13. beschrieben und nach Angabe gefüllt worden sind.

Man stellt die Flasche in einen Raum von wenig wechselnder Temperatur auf eine vollkommen wagerechte Unterlage, und unmittelbar daneben eine etwas grössere Flasche mit destillirtem Wasser, deren Mündung mit einem Korke verstopft ist, durch dessen Bohrung ein Thermometer in das Wasser reicht. Nach 12 Stunden kann man überzeugt sein, dass der Inhalt beider Flaschen dieselbe Temperatur hat. Man liest

jetzt einerseits den Stand des Thermometers, andererseits den des Mineralwassers an der Scala ab, was am besten mittelst eines in 6 bis 8 Fuss Entfernung aufgestellten, horizontal gerichteten und an einem verticalen Stabe verschiebbaren Fernrohres geschieht.

Man wägt nun die Flasche sammt Kautschukpfropf auf einer hinlänglich empfindlichen Wage, nimmt den Pfropf ab, ohne ihn zu benetzen, entleert die Flasche, spült sie aus, füllt sie mit destillirtem Wasser bis ganz wenig über den Stand, welchen das Mineralwasser hatte, trocknet die Flasche vollkommen ab, lässt sie wieder eine genügende Zeit lang neben der anderen, das Thermometer enthaltenden Flasche stehen, und erniedrigt jetzt den Wasserstand im Halse genau so weit, dass die Ablesung bei dem Mineralwasser und bei dem destillirten Wasser ganz dieselbe Zahl ergibt. Nachdem man sich schliesslich überzeugt hat, dass die Temperatur dieselbe geblieben, setzt man den Kautschukpfropf auf und wägt. Zieht man schliesslich das Gewicht der mit dem Pfropf versehenen leeren und trocknen Flasche, welches vorher ermittelt sein oder nachher bestimmt werden muss, ab von den beiden erhaltenen Gewichten, so sind die Factoren zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Mineralwassers aufs Genaueste gegeben.

Beabsichtigt man in Ermangelung solcher Flaschen die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hülfe enghalsiger Arzneiflaschen auszuführen, so hat man bei diesen anstatt der Scalenablesung den Wasserstand im Halse für eine bestimmte Temperatur mittelst feiner Punkte, welche auf drei fest aufgeklebten dünnen Papierstreifchen anzubringen sind, zu bezeichnen und die Flasche, nach dem Wägen und Entleeren, mit destillirtem Wasser genau eben so weit zu füllen.

Die Gewichtsmengen des Mineralwassers, welche zu den im Folgenden zu beschreibenden einzelnen Bestimmungen verwendet werden, kann man entweder geradezu durch Wägung bestimmen, oder man kann sie messen, und aus den Cubikcentimetern durch Multiplication mit dem specifischen Gewicht des Mineralwassers die Gramme berechnen. Ich ziehe das Wägen entschieden vor, weil dabei die Gewichtsbestimmung von Temperaturdifferenzen ganz unabhängig ist, weil man dabei da, wo es von Wichtigkeit ist, den Inhalt ganzer Flaschen verwenden und in geeigneten Fällen auch Wassermengen nehmen kann, welche durch eine runde Zahl von Grammen ausgedrückt werden.

1. Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.

Man verwendet den Inhalt einer kleineren oder grösseren Flasche und zwar, je nach der Concentration des Mineralwassers, etwa 200 bis 2000 Grm. — Man verdampft das Wasser vorsichtig, indem man von

Zeit zu Zeit wieder zugiesst, in einer gewogenen Platinschale, bei einer den Siedepunkt nicht erreichenden Temperatur. Ist das Wasser sehr gasreich, so ist die Schale anfangs und nach Zusatz frischer Portionen mit einem grösseren Uhrglase zu bedecken. Das Abdampfen geschieht am Sichersten im Wasserbade, es kann aber auch bei genügender Vorsicht direct über einer mit kleiner Flamme brennenden Lampe ausgeführt werden. Man vollendet es jedenfalls im Wasserbade, trocknet den Rückstand im Luft- oder Oelbade bei 180° C., bis sein Gewicht bei wiederholten Wägungen constant bleibt, und bestimmt dieses.

Man füllt nun die Schale wieder halb mit destillirtem Wasser, fügt, während man sie mit einer Glasschale bedeckt hält, von Zeit zu Zeit einen Tropfen Salzsäure zu, bis alle kohlensauren Salze zersetzt sind, erwärmt vorsichtig, um die entbundene Kohlensäure auszutreiben, spült die Glasschale in die Platinschale ab, fügt reine verdünnte Schwefelsäure in einer Menge zu, welche sicher genügt, um alle Basen in Sulfate überzuführen, vermeidet dabei aber einen zu grossen Ueberschuss. Man verdampft nun zur Trockne, glüht gelinde aber andauernd unter wiederholtem Zusatze von festem kohlensaurem Ammon, um die sauren Sulfate der Alkalien in neutrale Sulfate überzuführen (§. 97. 1), und zwar bis zu constantem Gewichte und wägt.

Wäre in der Flasche ein geringer Niederschlag geblieben, welcher aus derselben nicht ausgespült werden konnte, so wird derselbe in etwas Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand geglüht und dann so behandelt wie es sogleich angegeben werden soll. Die erhaltenen Producte werden den Hauptmassen zugezählt.

Bei sehr eisenreichen Wassern ist es vorzuziehen, die Bestimmung des fixen Rückstandes etc. mit dem Wasser solcher Flaschen vorzunehmen, aus denen sich durch längere Lufteinwirkung das Eisen als Eisenoxydhydrat bereits vollständig abgeschieden hat. Man filtrirt, wäscht den Niederschlag aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben. Den Niederschlag löst man in Salpetersäure. Bleibt dabei etwas Kieselsäure ungelöst, so ist dieselbe zu bestimmen und zuzurechnen. Die salpetersaure Lösung dampft man ein, glüht den Rückstand, behandelt mit Wasser und kohlensaurem Ammon, um kleine Antheile Aetzkalk in kohlensauren Kalk überzuführen, erhitzt mässig, auf dass der entstandene kohlensaure Kalk nicht wieder zersetzt wird, wägt und addirt das so erhaltene Gewicht zu dem des bei 180° C. getrockneten Schaleninhaltes.

Dann behandelt man das Eisenoxyd etc. mit Salzsäure und Schwefelsäure, verdampft und glüht. Das so erhaltene Gewicht ist zum Gewicht der aus dem Wasser erhaltenen Sulfate zu zählen.

Durch diese Art der Ausführung vermeidet man die Schwierigkeit, dass sich bei gemeinsamer Behandlung des Rückstandes mit Schwefelsäure und Glühen leicht bei zu starkem Glühen etwas schwefelsaure Magnesia zersetzt, oder bei nicht genügend starkem Erhitzen etwas Schwefelsäure mit dem Eisenoxyd verbunden bleibt.

Wie der Abdampfungsrückstand und die daraus dargestellten Sulfate etc. zur Controle der Analyse zu benutzen sind, wird unten besprochen werden.

2. Bestimmung des Chlors, Broms und Jods zusammen.

Man verwendet je nach dem Chlorgehalte des Wassers etwa 200 bis 2000 Grm. desselben. Enthält ein Wasser relativ viel Chlor, so säuert man es geradezu mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt den Niederschlag nach §. 141. I. a. als etwas Brom- und Jodsilber enthaltendes Chlorsilber, oder man führt ihn durch Glühen im Wasserstoffstrome in metallisches Silber über (§. 115. 4. a).

Wasser, welche nur wenig Chlor enthalten, sind vor Zusatz der Salpetersäure durch Abdampfen auf etwa ein Viertel zu concentriren. Man filtrirt alsdann, wäscht aus und verfährt mit dem Filtrate wie angegeben.

3. Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, Mangans, der Thonerde, des Kalks (sammt Baryt und Strontian) und der Magnesia.

Man verwendet stets den Inhalt einer ganzen Flasche oder mehrerer ganzer Flaschen, etwa 2000 bis 7000 Grm. — Die Bestimmungen, namentlich die des Eisens, können natürlich nur dann richtig sein, wenn das Wasser klar und frei von allen Ockerflöckchen in die Flaschen kam, vergleiche §. 208. 6. Nachdem die Flasche oder die Flaschen gewogen sind, versieht man ihren Ausguss mittelst des gefetteten Fingers mit einer kaum sichtbaren Talgschicht, giesst alsdann vorsichtig und ohne einen Tropfen zu verschütten aus der Flasche, beziehungsweise aus jeder der Flaschen, etwas Wasser in ein Becherglas und fügt dann sowohl zu diesem Antheil wie zu der grossen Menge in der Flasche vorsichtig Salzsäure, so dass dieselbe schliesslich gelinde vorwaltet.

Man verdampft alsdann das gesammte angesäuerte Wasser in einer oder in mehreren grossen Platinschalen, zuletzt im Wasserbade, völlig zur Trockne *) (§. 140. II. a), befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, fügt nach einiger Zeit etwas Wasser zu, erwärmt, filtrirt die ungelöst bleibende Kieselsäure ab, wäscht sie vollständig aus und wägt sie. Nach dem Wägen wird sie mit reinem Fluorammonium oder reiner Flusssäure und

*) Verwendet man zum Abdampfen Porzellanschalen, so wird die Bestimmung der Kieselsäure weniger zuverlässig und auf die Bestimmung der Thonerde muss man ganz verzichten.

Schwefelsäure erhitzt. Etwaige nicht verflüchtigbare Antheile (geringe Mengen von schwefelsaurem Baryt oder auch von Titansäure *) werden in Abzug gebracht.

Die von der Kieselsäure abfitrirte Flüssigkeit wird zunächst — am besten in einer grossen Platinschale — mit Ammon gefällt, der Niederschlag nach dem Erwärmen abfiltrirt und ausgewaschen. Man löst den grösstentheils aus Eisenoxydhydrat bestehenden Niederschlag wieder in Salzsäure, neutralisirt bis fast zum Trübewerden mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon, kocht und filtrirt den jetzt von Mangan und alkalischen Erden ganz freien Niederschlag ab. Wenn in dem Filtrate durch Ammon noch Spuren eines Niederschlages erhalten werden, so filtrirt man sie besonders ab, löst in ganz wenig Salzsäure, fällt nochmals mit Ammon und filtrirt wieder ab. Das Filtrat vereinigt man mit dem erst erhaltenen.

Der grössere Niederschlag von basischem Eisenoxydsalz und eventuell der durch Ammon erhaltene geringe werden nunmehr wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung mit etwas chemisch reinem Weinstein (Weinsteinsäure ist oft etwas thonerdehaltig) versetzt, Ammon zugefügt und das Eisen aus der klaren Flüssigkeit durch Fällen mit Schwefelammonium in einem fast gefüllten, verschlossen stehen bleibenden Kochfläschchen abgeschieden und so von Thonerde und Phosphorsäure getrennt. Man löst das Eisensulfür in Salzsäure, oxydirt die Lösung mit Salpetersäure, fällt mit Ammon und wägt das durch Glühen des Niederschlags erhaltene Eisenoxyd. Nach dem Wägen löst man es in rauchender Salzsäure um festzustellen, ob kein grösserer Rückstand bleibt als er der Filterasche entspricht. Bliebe ein solcher (Kieselsäure), so wäre er von dem Eisenoxyd in Abzug zu bringen.

Die von dem Eisensulfür abfiltrirte Flüssigkeit dampft man unter Zusatz einer Lösung von kohlensaurem Natron, welche — durch Sättigen mit Kohlensäure und Filtration nach längerem Stehen — von jeder Spur von Thonerde befreit ist, in einer Platinschale zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter Zusatz von etwas reinem Salpeter, weicht mit Wasser auf, bringt in ein Becherglas, löst in Salzsäure, filtrirt und fällt mit Ammon. Man erhält meist einige Flöckchen von phosphorsaurer Thonerde. Ob es nur solche ist, ergibt sich daraus, dass im Filtrate durch molybdänsaures Ammon noch weitere Phosphorsäure ausgefällt wird, was in der Regel der Fall ist. Wäre es nicht der Fall, so müsste in dem gewogenen Thonerdeniederschlag die Phosphorsäure bestimmt werden.

Die das Mangan, den Kalk und die Magnesia enthaltenden Filtrate werden, nachdem man sie mit Salzsäure schwach angesäuert hat, concen-

---

*) Um einen solchen Rückstand weiter zu prüfen, schmelzt man ihn mit etwas saurem schwefelsaurem Kali, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser und filtrirt. Titansäure geht alsdann in Lösung über und scheidet sich aus derselben bei andauerndem Kochen aus, während schwefelsaurer Baryt ungelöst bleibt.

trirt, dann das Mangan durch Schwefelammonium ausgefällt. Die fast gefüllte Kochflasche bleibt, bei mässiger Wärme, verschlossen 24 Stunden stehen. Nach dem Filtriren und Auswaschen löst man das Mangan nochmals in Salzsäure und fällt wiederum in gleicher Weise mit Schwefelammonium. Schliesslich wird das Mangansulfür mit Schwefel gemengt im Wasserstoffstrom geglüht, als solches gewogen und auf seine Reinheit geprüft (§. 109. 2.).

Die Filtrate werden mit Salzsäure erhitzt und eingedampft, der Schwefel abfiltrirt und aus dem Filtrate der Kalk (sammt dem Strontian) mit Ammon und oxalsaurem Ammon gefällt. Nach dem Absitzen filtrirt man, wäscht aus, trocknet, glüht, löst den Rückstand in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon und oxalsaurem Ammon, lässt absitzen, filtrirt und führt schliesslich den oxalsauren Kalk zum Behufe der Wägung in kohlensauren Kalk, in Aetzkalk oder in schwefelsauren Kalk über (§. 103. 2. b. und §. 154. 6.). Derselbe enthält in der Regel Strontian, und man erfährt daher die Menge des Kalks erst dadurch genau, dass man eventuell den nach 6. zu bestimmenden Strontian (als kohlensauren, reinen oder schwefelsauren Strontian) von der gewogenen Calciumverbindung abzieht.

Die vereinigten Filtrate verdampft man zur Trockne, verjagt durch Glühen des Rückstandes in einer Platinschale die Ammonsalze, befeuchtet mit Salzsäure, verdampft damit im Wasserbade zur Trockne, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf und fällt, nachdem man sich durch Prüfung einer dann wieder zuzufügenden kleinen Probe die Ueberzeugung verschafft hat, dass die Flüssigkeit mit Ammon und oxalsaurem Ammon klar bleibt, die Magnesia mit phosphorsaurem Natron-Ammon unter Ammoniakzusatz, um sie schliesslich als pyrophosphorsaure Magnesia zu wägen (§. 104. 2.).

Wäre ein Mineralwasser an Kalk und Magnesia so reich, dass man aus den 2000 bis 7000 Grm. allzugrosse Mengen der Niederschläge erhielte, so bringt man die von dem Mangan und durch Erhitzen und Abdampfen auch von dem aus dem Schwefelammonium-Ueberschuss abgeschiedenen Schwefel befreite Flüssigkeit auf 1 Liter und verwendet zur Bestimmung des Kalks und der Magnesia einen abgemessenen aliquoten Theil, etwa die Hälfte oder ein Viertel.

4. Bestimmung der Schwefelsäure, des Natrons und Kalis.

Etwa 2000 bis 4000 Grm. Wasser, der Inhalt von einer oder von zwei Flaschen, werden mit Salzsäure angesäuert, eingedampft und die Kieselsäure abgeschieden wie in 3. Das Filtrat, welches keinen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthalten darf, fällt man durch vorsichtigen Zusatz von Chlorbaryum in der Hitze. Der Niederschlag von schwefelsaurem Baryt wird erst so gewogen, dann mit Salzsäure erwärmt und ausgewaschen. Die erhaltene saure Lösung dampft man unter Zusatz einiger Tropfen Chlorbaryumlösung fast zur Trockne, setzt Wasser zu, filtrirt, vereinigt die hier erhaltene geringe Menge schwefelsauren Baryts

mit der Hauptmenge und wägt den so gereinigten Niederschlag wieder (§. 132. 1.). Das so erhaltene Gewicht ist als das genaue zu betrachten und daraus die Schwefelsäure zu berechnen. Fände sich bei der abgeschiedenen Kieselsäure eine wägbare Menge schwefelsauren Baryts, so wäre die darin enthaltene Spur Schwefelsäure der Hauptmenge zuzuzählen.

Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit wird im Wasserbad zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Lösung unter Zusatz reiner, etwas im Ueberschuss zugesetzter Kalkmilch (§. 153. 4. a. β.) gekocht. Man filtrirt, fällt das Filtrat mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von Ammoniak und setzt schliesslich auch noch ein wenig oxalsaures Ammon zu. Die nach dem Absitzen von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, verjagt die Ammonsalze durch Glühen in einer Platinschale und wiederholt sodann die Abscheidung der Magnesia, von der immer noch kleine Mengen vorhanden sind, etc. in gleicher Weise aber unter Verwendung sehr genau bemessener kleiner Reagentienmengen. Nach Verjagung der Ammonsalze durch gelindes Glühen werden schliesslich die in einer bedeckten Platinschale enthaltenen Chloralkalimetalle gewogen.

Um das darin enthaltene Chlorkalium von Chlornatrium und der geringen Menge Chlorlithium zu scheiden, führt man alle durch Zusatz überschüssigen Platinchlorids in Platindoppelsalze über, behandelt die fast trockenen mit Weingeist von 80 Vol.-Proc., filtrirt und wäscht mit Weingeist aus (§. 152. 1. a.) und trocknet das Filter. Nachdem das Kaliumplatinchlorid in eine kleine gewogene Platinschale gebracht ist, löst man die Reste auf dem Filterchen in siedendem Wasser, verdampft das Ganze zur Trockne und wägt das bei 130° C. getrocknete Kaliumplatinchlorid. Um es auf seine Reinheit zu prüfen, behandelt man es wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers, giesst die Lösung in ein Porzellanschälchen ab, setzt etwas Platinchlorid zu, verdampft im Wasserbade fast zur Trockne, behandelt mit Weingeist, filtrirt, löst die kleine Menge zurückgebliebenen Kaliumplatinchlorids nach dem Auswaschen mit Weingeist und nach dem Trocknen des Filters in etwas siedendem Wasser, verdampft die Lösung in dem die Hauptmenge des Kaliumplatinchlorids enthaltenden Schälchen, trocknet bei 130° C. und wägt. Stimmt dieses Gewicht nicht mit dem früheren überein, so ist dies ein Zeichen, dass dem erstgewogenen Kaliumplatinchlorid noch etwas Lithium- oder Natriumplatinchlorid beigemengt gewesen war. Das letzte Gewicht wird als das richtige betrachtet und daraus das Kali berechnet. Die Menge des Chlornatriums und somit des Natrons ergibt sich, indem man von der Summe der Chloralkalimetalle die des Chlorkaliums und die des — nach unten anzugebender Methode zu ermittelnden — Chlorlithiums abzieht.

Um ganz sicher zu sein, dass die Chloralkalimetalle keine kleinen Reste von alkalischen Erden mehr enthalten, verdampft man die Lösung des Natrium-Lithium-Platinchlorids zur Trockne, erhitzt den Rückstand im Wasserstoffstrom, behandelt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Lösung

von dem metallischen Platin ab und prüft erst mit etwas Schwefelsäure auf Baryt, dann mit Ammon und oxalsaurem Ammon auf Kalk, endlich mit phosphorsaurem Natron-Ammon auf Magnesia. Finden sich noch Spuren einer alkalischen Erde, so sind diese zu bestimmen und in Form von Chlormetallen von der Summe der Chloralkalimetalle abzuziehen.

Welcher Antheil der Alkalien an Kohlensäure gebunden ist, ergibt sich — sorgfältige Ausführung der ganzen Analyse vorausgesetzt — indirect bei der Berechnung der Analyse mit vollkommener Genauigkeit. Von directen Bestimmungsmethoden, welche man namentlich bei vorläufigen Untersuchungen alkalischer Mineralwasser mit Vortheil anwenden kann, empfehle ich die folgende:

Man kocht 600 bis 800 Grm. des Wassers längere Zeit, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit heissem Wasser aus. Das mit den Waschwassern gemischte Filtrat theilt man in zwei gleiche oder wenigstens ihrer Menge nach bekannte Theile. Den einen concentrirt man stark und bestimmt das darin enthaltene kohlensaure Alkali (sammt der darin vorkommenden Spur von Kalk und der geringen Menge von Magnesia) maassanalytisch nach §. 220; den anderen benutzt man, um darin die Spur vorhandenen Kalks und die Magnesia zu bestimmen und so das zuvor alkalimetrisch gefundene Resultat berichtigen zu können, denn der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia wirken ja auf Säuren in gleicher Weise neutralisirend, wie eine äquivalente Menge kohlensauren Natrons.

5. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Hierzu dienen die an der Quelle vorbereiteten Kochflaschen, §. 208. 7. Nachdem sie gewogen sind, erhitzt man sie, sofern zwischen Füllung und Analyse bloss ein kurzer Zwischenraum liegt, eine Zeit lang im Wasserbade (§. 139. I. b. α.), haben sie dagegen schon lange gestanden, so ist dies nicht erforderlich. Man filtrirt, ohne den Niederschlag aufzurütteln, die klar abgesetzte Flüssigkeit bis auf einen geeigneten Rest durch ein kleines faltiges Filter ab*), wirft ohne irgend auszuwaschen, das Filterchen in die Kochflasche, in welcher sich der Niederschlag und der Rest der Flüssigkeit befinden, und bestimmt die Kohlensäure nach §. 139. II. e. Bei kohlensäurereichen Mineralwassern kann man, namentlich wenn man viele Bestimmungen zu machen hat, die Kohlensäure in einem gewogenen Geissler'schen Kaliapparat (Fig. 45 auf Seite 44 des 2. Bandes) und einem hinter demselben befindlichen Natronkalkrohr (Seite 450 des 1. Bandes) auffangen. Man umgeht so, wenn man nach je zwei Versuchen die Kalilauge erneuert, das öftere Füllen des Natronkalkrohres und erhält Resultate, die Nichts zu wünschen übrig lassen (Analytische Belege Nro. 87). Hat man das Wasser, aus welchem der

*) Die Flüssigkeit muss stark alkalisch reagiren und bei Zusatz von Chlorcalciumlösung klar bleiben.

Kalkniederschlag herstammt, gemessen, so muss man die Anzahl der Cubikcentimeter mit dem gefundenen specifischen Gewichte multipliciren, um die Quantität der Gramme Wasser zu ermitteln, denen die gefundene Kohlensäure entspricht.

Soll die Kohlensäure in Mineralwassern bestimmt werden, welche sich in Flaschen oder Krügen befinden, so würde, sofern die Wasser mit Kohlensäure übersättigt sind, beim Oeffnen des Korks ein Kohlensäureverlust unvermeidlich sein. Man muss daher bei solchen erst die Kohlensäure bestimmen, welche entweicht, wenn der Druck auf den einer Atmosphäre erniedrigt wird, dann die im Wasser gelöst bleibende. Von den mancherlei Apparaten zum Anbohren der Stopfen ohne Gasverlust ist einer der einfachsten der von Fr. Rochleder*) angegebene, in Fig. 92 dargestellte. In dem Korkbohrer *a* ist seitlich eine Oeffnung *b* angebracht. Oben ist derselbe mit einem Stopfen versehen, in welchem das Röhrchen *c* luftdicht befestigt ist. Bohrt man den Korkbohrer ein, so stemmt er ein Stück aus, ohne dass Luft aus- oder eindringt. Man verbindet jetzt das Röhrchen *c* mit den Apparaten, wie sie zum Trocknen und Auffangen der Kohlensäure erforderlich sind (Bd. I, S. 450) mittelst eines kurzen Schlauches, an welchen man einen Schraubenquetschhahn anbringt, und dreht nun den Korkbohrer langsam abwärts. Sobald die Oeffnung *b* frei wird, beginnt das Ausströmen der Kohlensäure, welches man mittelst des Quetschhahnes regelt. Wenn kein Gas mehr kommt, entfernt man den das Wasser enthaltenden Krug oder die Flasche und saugt durch das Röhrensystem von Kohlensäure befreite Luft. Die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate ergibt — nach Zurechnung des im oberen Theil der Flasche enthaltenen kohlensauren Gases — die aus dem Krug oder der Flasche bei Aufhebung des Drucks ausgeströmte Kohlensäure. Unmittelbar nach Wegnahme des das Mineralwasser enthaltenden Gefässes lässt man mittelst eines Hebers Wasser aus demselben ausfliessen und bestimmt in dem ausfliessenden die Kohlensäure nach §. 139. I. b. α.

Fig. 92.



6. Bestimmung des Jods, Broms, Lithiums, Baryts und Strontians**).

Der Inhalt eines Ballons (etwa 60 Liter) wird in einem verzinnten kupfernen oder auch einem blanken eisernen Kessel bis auf etwa 4 oder 5 Liter verdampft, die alkalische Flüssig-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 20.

**) War die Menge des Mangans oder die der Thonerde so gering, dass diese Bestandtheile in der in 3. verwendeten Wassermenge nicht bestimmt werden konnten, so

keit abfiltrirt und der Rückstand mit siedendem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser keine alkalische Reaction mehr zeigt. Der Sicherheit wegen prüft man dann auch noch, ob der Rückstand bei spectralanalytischer Prüfung keine Lithionlinie mehr erkennen lässt.

Die Wasserlösung A dient vor Allem zur Bestimmung des Jods, Broms und Lithions, der Rückstand B zunächst zur Bestimmung der (Thonerde), des (Mangans), Baryts und Strontians.

A. Die Wasserlösung. Man verdampft sie bis sie eine noch feuchte Salzmasse darstellt und fügt unter Zerreiben mit einem Pistill Alkohol von etwa 96 Proc. in reichlicher Menge zu. Man filtrirt und kocht den Rückstand noch dreimal mit solchem Alkohol aus. Die weingeistige Lösung wird unter Zusatz von 2 Tropfen starker Kalilauge abdestillirt. Der dabei bleibende Rückstand wird in etwas Wasser gelöst, die Lösung wieder zur feuchten Salzmasse eingedampft und neuerdings mit 96 procentigem Alkohol behandelt wie oben. Die Lösung wird wiederum abdestillirt und mit dem verbleibenden Rückstande in gleicher Weise nochmals verfahren.

Man erhält so schliesslich eine alkoholische, alles Jod- und Brom- und eine nur mässige Menge Chlor-Alkalimetall enthaltende Lösung. Dieselbe wird unter Zusatz von 2 Tropfen Kalilauge in einer Platinschale zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht*) und mit siedendem Wasser vollständig extrahirt. Ist die erhaltene Lösung noch bräunlich gefärbt, so wird sie nochmals unter Zusatz von 2 Tropfen Kalilauge und von einer ganz geringen Menge Salpeter eingedampft und der Rückstand wiederum gelinde erhitzt*). Beim Extrahiren erhält man jetzt sicher eine wasserhelle Lösung.

Diese wird mit Schwefelkohlenstoff versetzt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, vorsichtig eine geringe Menge einer Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure zugesetzt, geschüttelt und der violett gefärbte Schwefelkohlenstoff ausgewaschen. Man bestimmt alsdann darin das Jod mit einer ganz verdünnten Lösung unterschwefligsauren Natrons von bekanntem Wirkungswerth (§. 145. I. b. β.). Aus der vom jodhaltigen Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeit fällt man Brom und Chlor in Form von Silberverbindungen und bestimmt das Brom durch

---

sind auch sie in dieser grösseren Quantität zu bestimmen und ebenso etwa weiter anwesende Basen und Säuren (Caesion, Rubidion, Zinkoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Bleioxyd, Thalliumoxydul, Antimonoxyd, Borsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Titansäure), wenn solche in Mengen vorhanden sein sollten, die eine Bestimmung möglich erscheinen lassen, und wenn zu ihrer Abscheidung weitere grössere Wassermengen nicht zu Gebote stehen.

*) Durch heftiges Glühen dieses Rückstandes kann man in Folge der zersetzenden Wirkung, welche Chlormetalle auf Jodkalium ausüben, bedeutenden Jodverlust erleiden, Ubaldini (Compt. rend. 49, 306. — Journ. f. prakt. Chem. 84, 191), während gelindes Glühen bei Gegenwart von Kalihydrat ohne Jodverlust ausgeführt werden kann. Vergleiche meine Versuche in der Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 318.

die Gewichtsabnahme beim Erhitzen gewogener Portionen des Brom-Chlorsilbers im Chlorstrom (§. 169. 1. a.).

Aus der vom Brom-Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird der Silberüberschuss durch Salzsäure ausgefällt und das Filtrat aufgehoben.

Zur Bestimmung des Lithions (und etwaiger anderer in kleiner Menge vorhandener und in die Wasserlösung *A* übergegangener Bestandtheile) werden α) die drei bei der Behandlung mit Weingeist gebliebenen Salzrückstände, β) die beiden Filterchen, durch welche die von organischen Materien befreite Lösung der Jod-Brom-Chloralkalimetalle abfiltrirt wurde und zwar nach dem Einäschern und γ) die Lösung benutzt, welche nach Abscheidung des Silberüberschusses durch Salzsäure erhalten wurde.

Man vereinigt dies Alles, fügt Wasser, dann Salzsäure zu bis zum Vorwalten, filtrirt — wenn nöthig — die Lösung in einen Messkolben von 1 oder 2 Liter Inhalt (in der abfiltrirten Kieselsäure könnte etwas Titansäure sein), füllt bis zur Marke auf und schüttelt.

Zur Bestimmung des Lithions verwendet man nun je nach dessen Menge, welche aus der Stärke der Spectralreaction einer kleinen Quantität des durch Abdampfen von ursprünglichem Mineralwasser erhaltenen Rückstandes einigermaassen beurtheilt werden kann, einen aliquoten Theil der Flüssigkeit. In der Regel wird ein Viertel, entsprechend etwa 15 Liter Wasser, genügen. (In diesem Antheil kann auch die Prüfung auf Cäsium, Rubidium und Thallium vorgenommen werden.) — Der Rest der Flüssigkeit ist zur Prüfung, beziehungsweise Bestimmung etwa anwesender Borsäure, sowie zur Prüfung auf die Säuren des Arsens zu verwenden.

a. Den zur Bestimmung des Lithions abgemessenen Theil verdampft man fast zur Trockne. Man zerreibt alsdann den Rückstand mit absolutem Weingeist in genügender Menge, filtrirt ab und kocht den Rückstand noch so oft mit kleinen Mengen starken Alkohols aus, bis weder der grosse Chlornatriumrückstand noch der Abdampfungsrückstand des letzten alkoholischen Auszuges ein Lithiumspectrum mehr liefert. Die alkoholischen Filtrate destillirt man ab, löst den Rückstand nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure in Wasser, verdampft bis zur feuchten Salzmasse, wiederholt die Behandlung mit absolutem Alkohol, destillirt wieder ab und verfährt mit dem Rückstand nochmals in gleicher Weise. Das letzte Mal setzt man dem Alkohol die Hälfte seines Volums Aether zu. Stets prüft man die Rückstände spectralanalytisch, ob sie frei von Lithium sind. Zeigt sich noch die Lithiumlinie, so wird das Auskochen mit Alkohol fortgesetzt.

Die ätherisch-alkoholische Lösung destillirt man ab, befeuchtet den Rückstand mit etwas Wasser, setzt ein wenig Salzsäure zu, verdampft in einer Porzellanschale im Wasserbad zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, setzt — zur Entfernung etwa in die Wasserlösung übergegangener kleiner Antheile von Phosphorsäure — 2 Tropfen Eisenchloridlösung, dann reine Kalkmilch in geringem Ueberschuss zu, kocht, filtrirt den der Hauptsache nach aus Magnesiahydrat bestehenden Niederschlag ab und

wäscht ihn mit siedendem Wasser, bis er keine Lithiumreaction mehr zeigt. Das Filtrat fällt man mit oxalsaurem Ammon, wäscht den Niederschlag aus, glüht ihn, löst ihn in Salzsäure, verdampft und prüft ob eine Probe bei spectralanalytischer Prüfung noch eine Lithium-Reaction gibt. Ist dies der Fall, so fällt man nach Zusatz von Wasser die Lösung abermals mit Ammon und oxalsaurem Ammon.

Das von dem oxalsauren Kalk getrennte Filtrat, beziehungsweise die beiden Filtrate, verdampft man zur Trockne, verjagt die Ammonsalze, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, fügt etwas Wasser zu, verdampft im Wasserbad zur Trockne und wiederholt die Behandlung mit Kalkmilch etc. unter Verwendung kleiner, sehr vorsichtig bemessener Reagentienmengen und steter Controle, ob die abgeschiedenen Niederschläge ganz frei von Lithium sind. Nach abermaliger Entfernung der Ammonsalze, Befeuchten mit Salzsäure und Verdampfen im Wasserbad scheidet man schliesslich das Lithium als phosphorsaures Lithion ab (§. 100), wägt es und untersucht, ob es sich klar in Salzsäure löst und ob die etwas verdünnte Lösung beim Uebersättigen mit Ammon in der Kälte etwa noch einen geringen Niederschlag gibt. Entsteht ein solcher, so wird er wieder in Salzsäure gelöst, die Lösung neuerdings mit Ammon gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, gewogen und sammt einem etwa in Salzsäure unlöslich gebliebenen kleinen Rückstand (natürlich nach vorheriger spectralanalytischer Prüfung auf etwaigen Lithiongehalt) vom phosphorsauren Lithion abgezogen.

Die vom phosphorsauren Lithion getrennte Flüssigkeit kann zur Prüfung auf Caesium, Rubidium und Thallium dienen, wenn man zu ihrer Aufsuchung, beziehungsweise Bestimmung, nicht die Abdampfungsrückstände anderer, grösserer, Wassermengen zur Verfügung hat. Man erhitzt zu dem Behufe die Flüssigkeit, um das Ammoniak auszutreiben, setzt — um die Phosphorsäure abzuscheiden — etwas Eisenchlorid, dann vorsichtig Ammon zu, bis die Flüssigkeit neutral. Man filtrirt den Niederschlag, welcher gelbbräunlich nicht weiss sein muss, ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen, löst in wenig heissem Wasser, fällt mit concentrirtem Platinchlorid, befreit den Platinniederschlag durch wiederholtes Auskochen mit kleinen Wassermengen von dem grössten Theil des Kaliumplatinchlorids, reducirt im Wasserstoffstrom bei gelinder Glühhitze, kocht mit Weingeist aus und untersucht den Abdampfungsrückstand der Weingeistlösung spectralanalytisch auf Caesium und Rubidium, den ungelösten Antheil auf Thallium *).

*) R. Böttger fand auf diese Weise Thallium in dem durch Abdampfen der Nauheimer Mutterlauge gewonnenen Salze. — Fällt man den mit 80procentigem Weingeist bereiteten Auszug dieses Salzes mit unzureichendem Platinchlorid, so erhält man Caesium und Rubidium enthaltendes Kaliumplatinchlorid, während der alsdann bereitete wässerige Auszug des Salzes — auf gleiche Art behandelt — Thallium enthaltendes Kaliumplatinchlorid liefert (Beglückwünschungsschrift des Frankf. physik. Vereins zur Jubelfeier des hundertjährigen Bestehens der Senkenberg'schen Stiftung, 1863).

Wohl nie werden in etwa 60 Liter eines Mineralwassers von diesen Metallen so starke Spuren vorhanden sein, dass man daran denken könnte, eine Scheidung und quantitative Bestimmung derselben vorzunehmen. Sollte dies aber einmal der Fall sein, so würde sich das mittelst Platinchlorids abgeschiedene und aus dem Platinniederschlage dargestellte Gemenge von Chlorkalium, Chlorrubidium und Chlorcaesium wohl am besten noch in der Art trennen lassen, dass man die concentrirte, heisse, mit ziemlich viel Salzsäure versetzte Lösung mit Zinnchloridlösung versetzt. Das Caesium wird hierdurch als Caesiumzinnchlorid in Gestalt eines krystallinischen Niederschlages abgeschieden (Stolba *), während Kalium und Rubidium in Lösung bleiben. Aus dieser kann man das Zinn durch Schwefelwasserstoff fällen, aus dem Filtrate die Chlormetalle von Kalium und Rubidium darstellen und diese durch Bestimmung des Chlors in dem gewogenen Gemenge auf dem Wege der indirecten Analyse bestimmen (§. 200).

b. Der Rest der Flüssigkeit, in deren aliquotem Theile man das Lithion bestimmt hat, kann zur Aufsuchung von Säuren des Arsens und zur Bestimmung der Borsäure dienen.

Man behandelt die auf 70° C. erwärmte Flüssigkeit zunächst andauernd mit Schwefelwasserstoff und untersucht einen etwa entstehenden Niederschlag auf Arsen (eventuell auch auf Antimon), das Filtrat befreit man durch andauerndes gelindes Erwärmen (nicht aber durch Kochen und Abdampfen) von Schwefelwasserstoff, filtrirt, setzt kohlensaures Kali in geringem Ueberschuss zu, verdampft zur Trockne, zieht den Rückstand mit Alkohol und etwas Salzsäure aus (im ungelöst Bleibenden könnte Titansäure sein), setzt dem Filtrate Kalilauge zu bis zur stark alkalischen Reaction, destillirt den Weingeist ab, erhitzt den Rückstand mit Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kali (um letzte Reste Kalk auszufällen), kocht, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, scheidet die darin enthaltene Phosphorsäure von der Borsäure nach §. 166. 3. c. (231) und bestimmt dann letztere nach §. 136. I. 1. d. (Bd. I, S. 422).

B. Den in Wasser unlöslichen Rückstand übergiesst man in einer grossen Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu bis zum starken Vorwalten, auch 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure. Bleiben Reste des Niederschlages in dem Kessel hängen, so entfernt man sie daraus mittelst etwas verdünnter Essigsäure, bringt die Lösung zu der Hauptlösung und verdampft zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure etc. ab, kocht den Niederschlag mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, bis die Kieselsäure sich dem Anscheine nach gelöst hat, filtrirt unter Anwendung eines Heisswassertrichters ab, und wäscht den Rückstand aus. (Aus der Lösung kann die Kieselsäure abgeschieden und auf Titansäure geprüft werden.)

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 440.

Man äschert das den Rückstand enthaltende Filter ein, schmelzt mit kohlensaurem Natron, kocht die Schmelze mit Wasser und filtrirt die meist zurückbleibende kleine Menge kohlensauren Baryts etc. ab. (Aus der Lösung kann man einen etwaigen Rest der Kieselsäure abscheiden und auf Titansäure prüfen.) Den Niederschlag wäscht man aus, löst in verdünnter Salzsäure, entfernt etwa hier anwesende Spuren von Blei durch Schwefelwasserstoff, verdampft die nöthigenfalls von Schwefelblei getrennte Flüssigkeit im Wasserbad, nimmt den Rückstand mit Wasser unter Zusatz weniger Tropfen Salzsäure auf und fällt mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Nach dem Absitzen filtrirt man und versetzt das Filtrat mit 3 Vol. Alkohol. Entsteht ein Niederschlag, so ist derselbe schwefelsaurer Strontian, möglichenfalls auch schwefelsaurer Kalk und wird einstweilen aufbewahrt. Ich nenne ihn *x*.

Der abfiltrirte schwefelsaure Baryt wird nach dem Auswaschen in dem unten zu verschliessenden Trichterchen mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon übergossen und 12 Stunden in Berührung gelassen. Man öffnet nun den Verschluss, lässt die Flüssigkeit abtropfen, wäscht den Niederschlag aus, behandelt ihn mit ganz verdünnter Salpetersäure — zur Entfernung von etwa beigemischtem Strontian, der nun als kohlensaures Salz vorhanden —, wäscht mit Wasser, trocknet, glüht und wägt den nun reinen schwefelsauren Baryt. Die salpetersaure, möglichenfalls strontianhaltige Lösung wird einstweilen aufgehoben. Ich nenne sie *y*.

Das von der Kieselsäure getrennte Filtrat verdünnt man stark, behandelt es in der Wärme mit Schwefelwasserstoff, um etwa in der Lösung vorhandene Metalle der fünften und sechsten Gruppe auszufällen *), filtrirt, kocht das Filtrat mit Salpetersäure, scheidet das Eisenoxyd durch Fällung als basisches Salz ab (§. 160. B. 3. a.) und übersättigt das Filtrat etwas mit Ammon. Entsteht hierdurch noch ein kleiner Niederschlag, so wird derselbe durch wiederholtes Lösen in Salzsäure und Fällen mit Ammon manganfrei dargestellt. — Aus dem in geeigneter Weise concentrirten Filtrate fällt man das Mangan durch Schwefelammonium **) (siehe oben 3., Bd. II, S. 208) und aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit den Kalk etc. durch kohlensaures Ammon und Ammon. — Hat man oben in 3. die Thonerde noch nicht bestimmt, so verwendet man den durch basische Fällung erhaltenen grossen und den durch Nachfällung mit Ammon erhaltenen kleinen Niederschlag (welche der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat bestehen, aber auch die vorhandene Thonerde und Reste von Kieselsäure

*) Entsteht ein Niederschlag und findet man Metalle der fünften oder sechsten Gruppe, so ist natürlich vor Allem zu beachten, ob sie nicht aus dem Kessel aufgenommen sein können, in dem das Wasser abgedampft wurde.

**) Sollte der Schwefelammonium-Niederschlag schwärzlich sein, so könnte er Nickel oder Kobalt enthalten, ausserdem kann er auch Zink enthalten, daher eventuell Trennung der Metalle nach §. 160. B. 6.

enthalten, auch Reste von Titansäure enthalten können), und bestimmt in deren Lösung die Thonerde nach der in 3. (Bd. II, S. 208) angegebenen Methode.

Den der Hauptsache nach aus kohlensaurem Kalk bestehenden Niederschlag löst man nach dem Abfiltriren und Auswaschen in Salpetersäure, fügt die oben aufbewahrte, möglichenfalls strontianhaltige salpetersaure Lösung (y) hinzu, verdampft die Flüssigkeit — zuletzt in einem im Sandbad erhitzten Kolben, aus dem man die feuchte Luft mittelst der Wasserluftpumpe aussaugt — zur Trockne und behandelt den Rückstand mit einer nicht zu grossen Menge Aether-Alkohol, um den salpetersauren Kalk zu lösen.

Den in Aether-Alkohol unlöslichen Rückstand löst man in Wasser (ein etwaiger unlöslicher Rest ist nach dem Einäschern spectralanalytisch zu prüfen), verdampft auf einen kleinen Rest, fügt eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammon (1 : 4) im Ueberschuss hinzu und lässt 12 Stunden stehen.

Man filtrirt alsdann durch ein kleines Filterchen zunächst den oben aufbewahrten Niederschlag (*x*), wenn solcher durch Weingeistzusatz in der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit entstanden ist, dann den durch schwefelsaures Ammon entstandenen, wobei es zweckmässig erscheint, den Trichter anfangs unten zu schliessen, damit die Lösung des schwefelsauren Ammons etwaige Antheile schwefelsauren Kalks aus dem durch Weingeist entstandenen Niederschlag löst und entfernt. Nachdem man mit schwefelsaurem Ammon ausgewaschen hat, bis das Filtrat durch oxalsaures Ammon nicht mehr getrübt wird, trocknet und glüht man den schwefelsauren Strontian. Nach dem Wägen ist derselbe spectralanalytisch zu prüfen.

7. Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Bestimmung der Phosphorsäure kann zwar mit der Bestimmung des Eisenoxyds, der Thonerde etc. in 3. verbunden, auch nöthigenfalls in der Portion 6 vorgenommen werden; bei weitem am sichersten aber gelangt man zum Ziel, wenn man den Inhalt einer besonderen Flasche (etwa 6 Liter) dazu verwendet. Man dampft mit Salzsäure ein, scheidet die Kieselsäure ab, verdampft das Filtrat wiederholt mit Salpetersäure fast zur Trockne, löst den Rückstand in Salpetersäure und Wasser, fällt mit einer salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon und bestimmt schliesslich die Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia (§. 134. I. b. β.).

8. Bestimmung des Ammons.

Zur Bestimmung des Ammons bediene ich mich in der Regel folgender Methode:

Etwa 2000 Grm. Wasser werden unter Zusatz einer geringen, gemessenen Menge verdünnter Salzsäure mit grösster Sorgfalt in einer tubulirten Retorte bis auf einen kleinen Rest verdampft. Mittelst eines Trichterrohres wird alsdann eine genügende Quantität frisch bereiteter Natronlauge *) zugegossen, und der Inhalt der mit dem Halse etwas aufwärts gerichteten Retorte so lange im Sieden erhalten, bis die Flüssigkeit fast völlig verdampft ist. Die sämmtlichen entweichenden Dämpfe leitet man am besten durch einen Liebig'schen Kühlapparat und fängt das Destillat in einer tubulirten Vorlage auf, die ein wenig mit einer kleinen gemessenen Menge Salzsäure angesäuertes Wasser enthält und deren Tubulus mit einem etwas Wasser enthaltenden Uförmigen Rohre verbunden ist. Den in den Flüssigkeiten der Vorlagen enthaltenen Salmiak führt man alsdann durch Abdampfen mit einer gemessenen Menge. Platinchlorid in Ammoniumplatinchlorid über (§. 99. 2.). Nachdem dieser Versuch beendigt ist, stellt man einen Gegenversuch mit denselben Mengen Salzsäure, Platinchlorid und Weingeist an. Zieht man die kleine Menge Platinsalmiak, welche derselbe geliefert hat, ab von der erst erhaltenen, so ergibt sich die Menge, welche aus dem Wasser stammt, mit grosser Genauigkeit.

Statt dieser Methode kann man sich auch der einfacheren bedienen, welche Boussingault**) vorgeschlagen und mit gutem Erfolge angewandt hat. Dieselbe besteht in Folgendem:

Man erhitzt in einer Destillirblase eine grössere Menge (etwa 10 Liter) des Wassers, bis ungefähr $^2/_5$ übergegangen sind (bei salinischen Wassern muss jedenfalls etwas Natronlauge oder Kalkmilch zugegeben werden, wenn man sicher sein will, das Ammon im Destillate zu erhalten). Dieses Destillat bringt man nunmehr in einen Glaskolben, der mit einem Liebig'schen Kühlapparat verbunden ist, und destillirt $^1/_5$ ab. Das darin enthaltene Ammon bestimmt man, indem man 5 oder 10 CC. einer sehr verdünnten Schwefelsäure zufügt und deren Ueberschuss durch eine Natronlauge abstumpft, von der 5 CC. 1 CC. der Schwefelsäure neutralisiren (vergl. §. 99. 3.). Man destillirt jetzt ein zweites $^1/_5$ ab und untersucht dasselbe auf gleiche Art. In der Regel enthält schon die erste Portion alles Ammon.

In Betreff der Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks mit Nessler'schem Reagens vergleiche §. 205. 12 (Bd. II, S. 175).

9. Bestimmung der Salpetersäure.

Die Bestimmung der Salpetersäure in Mineralwassern wird ebenso ausgeführt wie in Brunnenwassern, vergleiche §. 205. 3 (Bd. II, S. 154).

*) Sollte das Wasser irgend erhebliche Mengen organischer Substanzen enthalten, so ersetzt man die zum Austreiben des Ammoniaks bestimmte Natronlauge zweckmässig durch in Wasser aufgeschlämmte frisch gebrannte Magnesia.

**) Compt. rend. 36. 814. — Pharm. Centralbl. 1853. 369.

10. Entdeckung und Bestimmung der Quellsäure und der Quellsatzsäure.

Man kocht eine grössere Menge des beim Eindampfen des Wassers entstehenden Niederschlages mit Kalilauge etwa eine Stunde lang, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den in der Regel entstehenden Niederschlag von Kieselsäure und Thonerde nach 12 Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann neutrales essigsaures Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist er quellsatzsaures Kupferoxyd (welches, nach Mulder, veränderliche Mengen von Ammon enthält, und dessen Gehalt an Kupferoxyd bei einer Bestimmung nach vorhergegangenem Trocknen bei 140° C., 42,8 Procent betrug). Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammon versetzt, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, dann erwärmt. Entsteht ein bläulichgrüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd, welches, bei 140° C. getrocknet, nach einer Bestimmung Mulder's, 74,12 Procent Kupferoxyd enthält *).

11. Entdeckung und Bestimmung flüchtiger organischer Säuren.

Bei Untersuchung der Mineralquellen zu Brückenau in Baiern fand Scherer **) darin auch Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Ameisensäure, ein Vorkommen, welches zuvor in Mineralwassern nicht beobachtet worden war. Bald nachher wies ich die gleichen Säuren, wenn auch nur in Spuren, im Weilbacher Schwefelwasser nach ***). Soll ein Mineralwasser auf solche geprüft werden, so muss man es in ganz frischem Zustande verwenden, da sonst die fraglichen Säuren Producte eines nachträglich stattgehabten Umsetzungsprocesses sein können. Das Verfahren, welches Scherer zur Bestimmung der Säuren anwandte, war das folgende.

Eine grössere Menge des Mineralwassers (welchem, sofern es kein doppelt-kohlensaures Alkali enthält, kohlensaures Natron bis zur alkalischen Reaction zuzusetzen ist) wird verdampft, und die Flüssigkeit von dem Niederschlage abfiltrirt. Die concentrirte Mutterlauge säuert man mit Schwefelsäure vorsichtig an und fällt das Chlor mittelst schwefelsauren Silberoxyds in der Art aus, dass eher eine Spur Chlormetall als Silbersalz vorwaltet. Das Filtrat destillirt man, so lange die übergehende Flüssigkeit sauer reagirt, sättigt das Destillat mit Barytwasser, entfernt einen etwaigen

*) Näheres über Quellsäure und Quellsatzsäure ergeben die Arbeiten von Berzelius (dessen Lehrbuch der Chem. 4. Aufl. 8. 393 und 405) und von Mulder (Journ. f. prakt. Chem. 32. 321).

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 99. 257.

***) Journ. f. prakt. Chem. 70. 15.

Barytüberschuss durch Kohlensäure, kocht, engt ein, filtrirt, verdampft in gewogener Schale zur Trockne, trocknet bei 100° C. und wägt die Gesammtmenge der Barytsalze. Man extrahirt den Rückstand mit warmem Weingeist. Der ameisensaure Baryt bleibt dabei ungelöst; nachdem er getrocknet und gewogen ist, prüft man ihn mittelst Silberlösung und mit Quecksilberchlorid *). Die weingeistige Lösung der übrigen Barytverbindungen verdampft man in gelinder Wärme, nimmt den grössten Theil des Rückstandes mit viel Wasser auf und fällt mit schwefelsaurem Silberoxyd den Baryt vorsichtig aus. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit lässt man unter dem Exsiccator verdunsten. Sobald eine hinreichende Menge Silbersalz angeschossen ist, nimmt man dasselbe aus der Flüssigkeit heraus, trocknet es über Schwefelsäure und verwendet es zur Aequivalentbestimmung. Dann lässt man auch den Rest der Silberlösung eintrocknen, presst zwischen Fliesspapier, trocknet über Schwefelsäure und analysirt.

Andererseits bestimmt man zur Controle in einem andern Theil der in Weingeist gelöst gewesenen Barytsalze die Barytmenge durch Schwefelsäure. Hierbei gibt sich dann auch der eigenthümliche Geruch der flüchtigen fetten Säuren (Propionsäure, Buttersäure etc.) zu erkennen; auch lassen sich, wenn die Flüssigkeit concentrirt genug war und einige Zeit ruhig gestanden hatte, an deren Oberfläche unter dem Mikroskope zuweilen deutliche fettige Tröpfchen erkennen.

Sind die Spuren der flüchtigen organischen Säuren sehr gering, und ist dabei die Menge der vorhandenen Chlormetalle gross, so lässt sich die Ausfällung des Chlors mit schwefelsaurem Silberoxyd nach der Scherer'schen Methode nicht, oder nur mit grossen Schwierigkeiten ausführen. Dieser Fall lag mir bei Untersuchung des Grindbrunnens bei Frankfurt a. M. vor. Ich wandte daher ein von dem Scherer'schen abweichendes Verfahren an **) und empfehle dasselbe für ähnliche Fälle. Man verdampft — wenn nöthig unter Zusatz von kohlensaurem Natron — eine grosse Wassermenge auf einen kleinen Rest, filtrirt die stark alkalische Flüssigkeit, setzt nach und nach verdünnte Schwefelsäure zu bis zur Neutralität, dann noch ein wenig mehr. Die nun etwas saure Lösung wird in einem Destillationsapparat erhitzt und bis auf einen kleinen Rest abdestillirt. Das etwas saure Destillat neutralisirt man mit Baryt, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol unter Erhitzen. Die Lösung lässt man verdunsten und wiederholt die Behandlung mit absolutem Alkohol. Man erhält nach dem Verdunsten des Alkohols die Summe der in Alkohol leichter löslichen Barytverbindungen der Propionsäure, Buttersäure etc., während der in Alkohol nur wenig lösliche

*) Ich mache darauf aufmerksam, dass dem ameisensauren Baryt salpetersaurer Baryt beigemengt sein kann.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 323.

ameisensaure Baryt durch Wasser aus den Rückständen ausgezogen werden kann *).

12. Bestimmung anderweitiger organischer Materien (Harze, Extractivstoffe).

Ausser den in 10. und 11. genannten organischen Substanzen können in Mineralwassern auch noch anderweitige organische Substanzen vorkommen. Die aus dem Abdampfungsrückstande eines Mineralwassers durch Alkohol ausziehbaren sind in der Regel von harzartiger Natur und werden als solche aufgeführt, andere lösen sich nicht in Alkohol, lassen sich aber aus dem Mineralwasserrückstande durch Wasser ausziehen. Man nennt sie gewöhnlich — in Ermangelung genauerer Kenntniss ihrer Natur — Extractivstoffe. Zuweilen sind auch in dem mit Alkohol und Wasser erschöpften Abdampfungsrückstande eines Mineralwassers noch geringe Mengen von organischen Materien enthalten. Es sind Zersetzungsproducte, welche aus ursprünglich gelöst gewesenen beim Abdampfen entstanden sind.

Wenn organische Materien von harzartiger oder extractiver Natur mit Sicherheit nachgewiesen oder bestimmt werden sollen, so ist die allererste Bedingung, dass man beim Transport des Wassers alle Berührung mit Kork oder Kautschuk und beim Abdampfen alle Verunreinigung durch Staub vermeidet und ganz reinen Alkohol anwendet, der — verdunstet — nicht den geringsten Rückstand lässt, denn im anderen Falle findet man zwar harzartige oder extractive Substanzen, aber sie stammen keineswegen aus dem Mineralwasser her.

Zur Bestimmung der genannten organischen Substanzen wandte ich bei Analyse des Grindbrunnens bei Frankfurt a. M. die folgende Methode an **) und empfehle sie für ähnliche Fälle.

Man verdampft eine grössere Menge (10 bis 20 Liter) des Wassers unter Beobachtung der grössten Reinlichkeit, zuletzt mit aller Vorsicht ganz zur Trockne und zieht den zerriebenen Rückstand mit vollkommen reinem absolutem Alkohol aus. Man erhält so eine Lösung *a* und einen Rückstand *b*. — Die Lösung *a* destillirt man ab, behandelt den Rückstand mit Wasser, worin er sich grossentheils lösen wird und filtrirt ihn durch ein kleines Asbestfilter. Bleibt auf diesem eine Spur Harz, so löst man dasselbe nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen in absolutem Alkohol, lässt denselben in einem gewogenen Platinschälchen verdunsten, wägt den Rückstand, erhitzt, prüft dabei den Geruch, wägt einen etwa bleibenden feuerbeständigen Rückstand und bringt die Differenz beider Gewichte als Harz in Rechnung. Die wässerige, von dem Harze

*) 100 Grm. absoluten Alkohols lösen in Siedhitze 0,0055 Grm. ameisensauren, — 0,0284 Grm. essigsauren, — 0,2610 Grm. propionsauren und 1,1717 Grm. buttersauren Baryt (E. Luck, Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 185).

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 323.

abfiltrirte Flüssigkeit vereinigt man mit dem Rückstande *b*, erschöpft denselben mit Wasser, säuert die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure eben an und erwärmt längere Zeit gelinde, um alle Kohlensäure auszutreiben. Man dampft alsdann unter Zusatz von frisch ausgeglühtem, ganz kohlensäurefreiem Bleioxyd zur Trockne, mengt den Rückstand mit chromsaurem Bleioxyd im Ueberschuss und unterwirft ihn der Elementaranalyse (§. 176). Aus dem Kohlenstoff lässt sich die vorhandene humusartige Substanz mit annähernder Genauigkeit berechnen, indem man mit Fr. Schulze*) für 58 Thle. Kohlenstoff 100 Thle. humusartige Substanz in Rechnung bringt.

Den in Alkohol und Wasser unlöslichen Rückstand behandelt man mit verdünnter Salzsäure. Sollte dabei ein organische Substanzen enthaltender Rückstand bleiben, so sammelt man ihn auf einem Asbestfilter, wäscht ihn aus, glüht ihn mit chromsaurem Bleioxyd (§. 176) und berechnet wiederum aus dem Kohlenstoff die unlöslich gewordene humusartige Substanz.

13. Untersuchung der Quellengase.

§. 210.

Sollen endlich die an der Quelle aufgefangenen und in Röhren eingeschlossenen Gasarten untersucht werden, seien es die durch Kochen aus dem Wasser ausgetriebenen (§. 208. 10. a. oder b.), seien es die frei aus der Quelle sich entwickelnden (§. 208. 11.), so füllt man eine graduirte Röhre von der Einrichtung, welche Bd. I, S. 27 beschrieben und in Fig. 4 abgebildet ist, mit Quecksilber**), nachdem man sie vorher innen mit einem Wassertropfen befeuchtet hat, taucht die das Gas enthaltende Glasröhre in der Quecksilberwanne unter, bricht die Spitze ab und lässt das Gas durch geeignetes Neigen in die Röhre steigen. Nachdem man das Gasvolumen genau und unter Berücksichtigung der Temperatur und des Druckes abgelesen hat, schiebt man eine an einen Platindraht angeschmolzene, mit Wasser befeuchtete Kugel von Kalihydrat ein***), welches ausser dem Hydratwasser noch Krystallwasser enthält, und trägt Sorge, dass das andere Ende des Drahtes nicht über die Oberfläche des Quecksilbers herausragt, weil sonst längs dem Drahte, welcher vom Quecksilber, nicht benetzt wird, eine Diffundirung des abgesperrten Gases und der

*) Journ. f. prakt. Chem. 47. 241.

**) Siehe Bd. II, S. 49, Anmerkung.

***) Solche Kugeln stellt man dar, indem man geschmolzenes krystallisirtes Kalihydrat in eine Pistolenkugelform von etwa 6 Mm. innerem Durchmesser eingiesst, während das Ende des Platindrahtes bis in die Mitte derselben hineinragt. Nach dem Erkalten sitzt die Kugel an dem Drahte fest. Den angeschmolzenen Hals kann man mit einem Messer entfernen.

äusseren Luft unfehlbar eintreten würde. Wenn das Gasvolumen nicht mehr abnimmt, ersetzt man die feuchte Kalikugel durch eine andere, und zuletzt, wenn keine Absorption mehr erfolgt, durch eine trockne, nimmt auch diese nach einer Stunde heraus und liest dann ab. Das absorbirte Gas ist Kohlensäure und, sofern solches vorhanden war, Schwefelwasserstoffgas (dessen Menge bereits bestimmt worden ist, aber erforderlichenfalls auch bestimmt werden kann, indem man das in der Kalikugel enthaltene Schwefelkalium nach Bd. I, S. 513. B. a. ermittelt).

Der Gasrückstand besteht in der Regel nur aus Sauerstoffgas und Stickgas und kann dann genau so untersucht werden, wie es bei der atmosphärischen Luft angegeben werden wird. Vermuthet man darin Sumpfgas, so nimmt man zunächst das Sauerstoffgas weg.

Es geschieht am besten mit Hülfe einer an einem Platindraht befestigten Papiermachékugel, welche mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist und welche man erforderlichenfalls nach längerer Zeit durch eine zweite ersetzt. Auch nach dieser Operation trocknet man das Gas mittelst einer Kalihydratkugel (Bunsen). Die Zusammensetzung des Gasrückstandes *), welcher entweder nur Stickgas oder Stickgas + Grubengas zu sein pflegt, wird nunmehr ermittelt, indem man denselben ganz oder theilweise in ein Eudiometer (Bd. I, S. 27. Fig. 3) bringt, ihn — zur Vermeidung von Salpetersäurebildung — mit 8 bis 12 Vol. Luft und 2 Vol. Sauerstoff mischt, und versucht das Gasgemenge zu verpuffen. Gelingt dies nicht, so fügt man so viel elektrolytisch entwickeltes Knallgas hinzu, bis die Grenze der Verbrennlichkeit erreicht ist, lässt schliesslich die erzeugte Kohlensäure wieder absorbiren, berechnet daraus das Grubengas und findet aus der Differenz das Stickgas. — Ich gehe hier auf die Einzelnheiten des Verfahrens nicht näher ein, da sie aufs Vollkommenste und Beste in Bunsen's „Gasometrischen Methoden" beschrieben sind, welches treffliche Werk Keinem fehlen darf, der sich mit Gasanalysen beschäftigen will.

Um festzustellen, ob überhaupt in dem nach Absorption der Kohlensäure gebliebenen Gasrückstande Kohlenwasserstoffgas zugegen ist, und eventuell auch zu dessen Bestimmung, habe ich mich öfters mit gutem Erfolge auch des folgenden Verfahrens bedient. Man schiebt den einen Schenkel einer engen, im Winkel von 45° gebogenen Glasröhre in den Cylinder, in welchem der Gasrückstand enthalten und über Wasser abgesperrt ist, während man den andern Schenkel mit einem Stückchen Kautschukschlauch verbindet und dieses mit einem Quetschhahn abschliesst.

---

*) Sollte das Gas nur wenig Sauerstoff enthalten haben, so ist nicht zu fürchten, dass bei der Einwirkung desselben auf das pyrogallussaure Kali eine entdeckbare Spur Kohlenoxyd entstehen konnte, sollte aber viel Sauerstoff gefunden worden sein, so müsste — um diese Fehlerquelle zu vermeiden — die Prüfung auf Kohlenwasserstoff in einer neuen Gasportion vorgenommen werden, aus welcher man nur die Kohlensäure (nicht aber den Sauerstoff) entfernt hätte (Boussingault, Calvert, Cloëz, Poleck, Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 347, — 8. 451).

Man stellt jetzt einen Apparat her, welcher aus folgenden Theilen besteht:

Einem kleinen Uförmigen Rohr, welches etwas Kalilauge enthält und nach aussen mit einem rechtwinklig gebogenen Röhrchen endigt, welches ein kleines Stück mit einer Schraubklemme geschlossenen Kautschukschlauches trägt. Dasselbe ist auf der anderen Seite verbunden mit einem zweiten, mit Natronkalk gefüllten kleinen Uförmigen Rohre; nun folgt ein 2 Decimeter langes Stück einer dünnen Verbrennungsröhre, welche mit in Sauerstoffgas ausgeglühten und hierdurch stark oxydirten feinen Kupferdrehspänen in der Mitte, auf eine Strecke von etwa 8 Centimeter, ziemlich dicht gefüllt ist. Dieses ist verbunden mit einem etwas grösseren Uförmigen Rohr, in welchem etwas Barytwasser enthalten ist, dann folgt ein Kalihydratrohr und endlich ein Aspirator. Nachdem man dessen Hahn geöffnet und sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat, erhitzt man die Kupferdrehspäne mittelst zweier Gaslampen zum Glühen, öffnet die Klemme vorsichtig und lässt 5 Minuten lang einen langsamen Luftstrom durch den Apparat gehen. Derselbe darf das Barytwasser nicht im mindesten trüben. Wäre dies doch der Fall, so erneuert man das Barytwasser nach dem ersten Ausglühen und wiederholt den Versuch. Bleibt das Barytwasser klar, so verbindet man mittelst eines kleinen Glasröhrchens den mit dem Quetschhahn geschlossenen und den mit der Klemme versehenen Kautschukschlauch. Da ersterer, welcher die in den Glascylinder reichende Schenkelröhre abschliesst, noch geschlossen ist, so geht keine Luftblase mehr durch den Apparat. Jetzt öffnet man den Quetschhahn ein wenig, und lässt so das Gas des Glascylinders ganz langsam eintreten. Seine Menge ist in der Regel so gering, dass sie gänzlich in der ersten Uförmigen Röhre bleibt. Nachdem das Gas ganz aufgesaugt ist, lässt man auch etwas Wasser eintreten und schliesst den Quetschhahn erst dann, wenn das Wasser eben in das Glasröhrchen hinter demselben getreten ist. Man schliesst jetzt die Klemme, nimmt das Kautschukröhrchen mit dem Quetschhahn weg und lässt nun, indem man die Klemme ein wenig öffnet, hinlänglich lange Zeit einen ganz langsamen Strom reiner (aus dem Freien genommener und durch Baumwolle filtrirter) Luft über das glühende Kupferoxyd gehen. Derselbe führt das zuvor eingetretene Gas mit. Enthielt dasselbe Kohlenwasserstoff, so trübt sich das Barytwasser durch kohlensauren Baryt, und ist die Trübung hinlänglich bedeutend, so lässt sich der kohlensaure Baryt und somit auch die Menge des Sumpfgases quantitativ bestimmen. Soll die erzeugte Kohlensäure in einem gewogenen Natronkalkröhrchen aufgefangen werden, so bedient man sich des Apparates, den ich in der Zeitschrift f. anal. Chem. 3. 340 beschrieben habe, und der daselbst auf Tafel V abgebildet ist.

Modificationen des angegebenen Ganges, welche bei salinischen Wassern, das heisst bei solchen, welche doppeltkohlensaures Alkali nicht enthalten, eintreten müssen.

§. 211.

1. Bestimmung der Gesammtmenge der fixen Bestandtheile.

Bestimmt man die Gesammtmenge der fixen Bestandtheile nach der §. 209. 1. angegebenen Methode, so erleidet die Quantität anwesenden Chlormagnesiums eine kleine Verminderung, indem sich ein Theil desselben mit Wasser in der Weise umsetzt, dass Chlorwasserstoff entweicht und Magnesia zurückbleibt. Der Fehler ist jedoch in der Regel ziemlich unbedeutend und kann daher meist vernachlässigt werden, zumal die Gesammtsumme der durch directes Abdampfen gefundenen Salze aus Gründen, welche bereits §. 205. I. 9. angegeben sind, doch nie genau mit der Summe der direct gefundenen Bestandtheile übereinstimmen kann. Will man die genannte Fehlerquelle thunlichst vermeiden, so kann man, nach Fr. Mohr's Vorschlag, das Wasser mit einer gewogenen Quantität geglühten kohlensauren Natrons, oder nach Tillmann's Methode *) unter Zusatz einer bekannten Menge schwefelsauren Kalis abdampfen. Im letzteren Falle entsteht aus $Mg Cl$ und $2 (KO, SO_3)$ das Doppelsalz $KO, SO_3 + MgO, SO_3$ und KCl.

2. Bestimmung des Kalks und der Magnesia.

In einem Mineralwasser, welches kohlensaures Alkali enthält, kann kein an und für sich lösliches Kalk- und Magnesiasalz enthalten sein, sondern allen Kalk und alle Magnesia, welche man findet, hat man als durch Vermittelung von Kohlensäure gelöste kohlensaure Salze zu betrachten, wenngleich beim Kochen des Wassers nicht aller Kalk und noch weniger alle Magnesia aus dem Wasser niedergeschlagen wird. Anders verhält es sich bei salinischen Wassern. Dieselben enthalten fast immer kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia neben in Wasser löslichen Kalk- und Magnesiasalzen. Um nun bestimmen zu können, welche Antheile der beiden Basen an Kohlensäure und welche an andere Säuren gebunden sind, bedarf es bei salinischen Wassern ausser der nach §. 209. 3. auszuführenden Bestimmung des Gesammtkalkes etc. noch einer besonderen Bestimmung des beim Kochen in Lösung bleibenden Kalkes; die

*) Annal. der Chem. u. Pharm. 81. 369.

an Kohlensäure und an andere Säuren gebundenen Antheile der Magnesia ergeben sich alsdann durch Berechnung (siehe unten §. 213) *).

Man tarire oder wäge eine etwa 1500 CC. fassende Kochflasche, bringe 1000 Grm. Mineralwasser in dieselbe, erhitze dasselbe zum Kochen und lasse es unter zeitweisem Ersatze des verdampfenden Wassers durch destillirtes Wasser eine Stunde lang sieden. Nach völligem Erkalten wägt man den Kolben sammt Inhalt, zieht davon das Gewicht des leeren Kolbens ab und kennt somit das Gewicht der gekochten Flüssigkeit. Man filtrire durch ein trocknes Filter, ohne den Niederschlag auszuwaschen, wäge das Filtrat, bestimme den darin enthaltenen Kalk durch doppelte Fällung mit oxalsaurem Ammon wie in §. 209. 3. und berechne die Menge des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks aus 1000 Grm. Mineralwasser mittelst des Ansatzes:

Das Gewicht des durch das trockne Filter vom Niederschlag getrennten Filtrates lieferte die durch Wägung bestimmte Kalkmenge, wieviel würde das Gewicht der ganzen nach dem Abkühlen gewogenen (den gelöst gebliebenen Kalk aus 1000 Grm. Mineralwasser enthaltenden) Flüssigkeit geliefert haben?

Führt man diese Bestimmung zwei Mal aus, so wird man ganz übereinstimmende Zahlen erhalten. Dass dieselben in Folge der Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Wasser etwas zu hoch sind, ist ein Fehler, der sich nicht wohl vermeiden lässt. Man kann in dieser Beziehung zwar eine Correction anbringen (da man ja weiss, dass 28500 Theile Wasser 1 Theil kohlensauren Kalk lösen, Bd. I, S. 156) und ich empfehle es auch

*) Ich habe die frühere Methode zur Bestimmung des beim Kochen niederfallenden und gelöst bleibenden Kalks, welche darin besteht, dass man das gekochte Wasser filtrirt, den Niederschlag mit Wasser vollkommen auswäscht und den Kalk im Niederschlage und im Filtrate bestimmt, verlassen und durch das oben beschriebene Verfahren ersetzt. Man erkennt leicht, dass bei dem einen wie bei dem anderen Verfahren der Kalk in der Lösung etwas zu hoch und der Kalk im Niederschlage etwas zu gering ausfallen muss, aus dem einfachen Grunde, weil die kleine Menge in salinischen Wassern meistens vorhandenen Chlorammoniums sich mit kohlensaurem Kalk beim Kochen umsetzt, und weil der kohlensaure Kalk in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Der letztere Fehler wird natürlich grösser, wenn man den gefällten kohlensauren Kalk auch noch auswäscht. — Unter diesen Umständen kann bei der im Texte beschriebenen Methode auf eine Correction dafür, dass das Wasser nach dem Kochen etwas suspendirten kohlensauren Kalk enthält, wohl immer verzichtet werden, da sie auf das Resultat keinen irgend nennenswerthen und jedenfalls nur einen ganz in den unvermeidlichen Fehlergrenzen liegenden Einfluss ausübt. — Die Bestimmung, welcher Antheil der Magnesia an Kohlensäure und welche Antheile an Chlorwasserstoff, Schwefelsäure etc. gebunden sind, lässt sich durch Kochen des Wassers und Bestimmung der Magnesia in Niederschlag und Filtrat durchaus nicht genau vornehmen; auch ist sie unnöthig, weil sich das gewünschte Resultat bei der Berechnung der Analyse ergibt. Bei schwefelsauren Kalk enthaltenden Wassern ist aber auch dies nicht sicher der Fall, weil — wie E. Bohlig (Pharm. Centralh. 18. 430) gezeigt hat — doppeltkohlensaure Magnesia und schwefelsaurer Kalk sich in Siedhitze umsetzen zu schwefelsaurer Magnesia, kohlensaurem Kalk und Kohlensäure. — Nach meinen Erfahrungen tritt jedoch bei an schwefelsaurer Magnesia reichen Wassern diese Umsetzung nicht ein.

eine solche vorzunehmen, auf grosse Genauigkeit kann dieselbe aber nicht Anspruch machen, weil der Gehalt der Mineralwasser an verschiedenen löslichen Salzen offenbar von merklichem, aber schwer in Rechnung zu bringendem Einfluss auf die Löslichkeit des kohlensauren Kalks ist. —

In dem Kalk, welcher in dem gekochten Wasser gefunden wird, findet sich in der Regel auch die grössere Menge des vorhandenen Strontians und Baryts, während kleinere Mengen derselben beim Kochen als Carbonate sich niedergeschlagen haben und zwar (man kann dies mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen) in Folge Umsatzes von doppeltkohlensaurem Kalk mit dem — in Chlornatrium enthaltendem Wasser gelösten — schwefelsauren Baryt und Strontian zu kohlensaurem Baryt und Strontian, schwefelsaurem Kalk und Kohlensäure. Die Menge des in Lösung gebliebenen Kalks erscheint hierdurch um ein Geringes vermehrt. — Zieht man nun, wie es meistens geschieht, von dem im gekochten Wasser gefundenen Kalk (sammt Strontian und Baryt) allen im Wasser überhaupt vorhandenen Strontian und Baryt ab, so macht man offenbar, in Folge der Ungleichheit der Aequivalentgewichte, einen geringen Fehler, denn eigentlich muss nur der im gekochten Wasser enthaltene Strontian und Baryt abgezogen, dagegen der Kalk zugezählt werden, welcher äquivalent ist dem beim Kochen ausgeschiedenen Strontian und Baryt.

Will man diesen kleinen Fehler vermeiden, so bleibt nur übrig in dem aus dem gekochten Wasser erhaltenen Kalk (sammt Strontian und Baryt) den Strontian und Baryt zu bestimmen und deren Menge abzuziehen von dem aus dem gekochten Wasser erhaltenen Kalk + Strontian + Baryt, während man zu dem so gefundenen Kalkgewicht andererseits die geringe Kalkmenge zuzuzählen hat, welche äquivalent ist den kleinen Quantitäten von Strontian und Baryt, die sich beim Kochen zusammen mit dem kohlensauren Kalk als Carbonate abgeschieden haben. Letztere aber ergeben sich durch Abziehen des im gekochten Wasser gefundenen Strontians und Baryts von den im Ganzen vorhandenen Mengen.

Diese kleinen Correcturen kommen aber alle kaum in Betracht gegenüber dem Umstande, dass sich doppeltkohlensaure Magnesia mit schwefelsaurem Kalk beim Sieden umsetzen kann (Bd. II, S. 227, Anmerk.).

3. Bestimmung des Jods und Broms.

Bei alkalischen Wassern kann man das in §. 209. 6. beschriebene Abdampfen einer grossen Mineralwassermenge ohne allen weiteren Zusatz ausführen, ohne Verlust an Jod oder Brom befürchten zu müssen. Bei nicht alkalischen Wassern wäre die gleiche Sicherheit nicht geboten, weil sich durch Zersetzung von Brom- und Jodmagnesium Antheile dieser Halogene verflüchtigen könnten. Man muss daher der grossen Portion einzudampfenden salinischen Wassers so viel vollkommen reines (am besten

erst mit Alkohol wiederholt ausgekochtes) kohlensaures Natron zusetzen, bis die Reaction stark alkalisch geworden ist. Im Uebrigen wird alsdann die Bestimmung des Jods, Broms etc. genau so ausgeführt, wie es in §. 209. 6. angegeben.

4. Bestimmung des Baryts und Strontians.

Ueber die Verbindungsformen, in denen Baryt und Strontian in salinischen Wassern enthalten sind, gibt das Verhalten der Mineralwasser beim Kochen keinen genügenden Aufschluss. In der Regel gehen Antheile des Baryts und Strontians in den Niederschlag über, während andere gelöst bleiben, und je nachdem diese oder jene bedeutender zu sein scheinen (spectralanalytische Beobachtung gestattet annähernden Schluss) oder grösser gefunden werden, hat man die beiden Basen bald als Sulfate, bald als Carbonate in Rechnung gebracht. — Aus dieser Verschiedenheit ergeben sich Ungleichartigkeiten in den Zusammenstellungen der Mineralwasseranalysen, welche nicht wünschenswerth sind, und ich erachte daher, dass es am besten sein würde, die in salinischen Wassern vorhandenen Baryt- und Strontianmengen als Sulfate aufzuführen. Dieselben sind in Chlornatrium enthaltendem Wasser löslicher als in reinem, daher ihr Vorkommen — insbesondere auch das des schwefelsauren Baryts — in Lösung nichts Befremdendes hat, — und die theilweise Ausscheidung in Form von Carbonaten beim Sieden des Wassers lässt sich erklären durch Umsatz des doppelt-kohlensauren Kalks mit den genannten Sulfaten zu schwefelsaurem Kalk und kohlensaurem Baryt und Strontian, worauf ich in §. 211. 2. bereits aufmerksam gemacht habe.

5. Bestimmung des Ammons, Entdeckung und Bestimmung der flüchtigen organischen Säuren.

Auf die kleinen Abänderungen, welche Boussingault's Verfahren zur Bestimmung des Ammons und das Abdampfen des Mineralwassers zum Behufe der Entdeckung und Bestimmung flüchtiger organischer Säuren erleiden muss, wenn die Wasser kein doppelt-kohlensaures Natron enthalten, habe ich bereits §. 209. 8 und 11 (in eingeklammerten Sätzen) aufmerksam gemacht.

Bemerkungen zur Analyse der Schwefelwasser.

§. 212.

Es ist bereits oben (§. 208. 8.) auseinandergesetzt worden, in wie verschiedener Weise der Schwefel in Schwefelwassern vorkommen kann, auch habe ich angegeben, welche Methoden am besten gewählt werden, um den freien, sowie den mit Schwefelmetall zu Sulfosalz verbundenen

Schwefelwasserstoff zu ermitteln, ferner wie der in Form von Einfach- oder Zweifach-Schwefelmetall vorkommende Schwefel und endlich wie etwa anwesende unterschweflige Säure am besten bestimmt wird.

Ich halte es für zweckmässig, noch einige weitere Bemerkungen hinzuzufügen, die von mir und Anderen gemacht worden sind.

1. Die Bestimmung der Schwefelsäure kann nicht nach der gewöhnlichen Weise geschehen, da der Schwefelwasserstoff unausgesetzt durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird und somit grosse Fehler veranlasst. Man vollführt sie nach §. 167. (247).

2. Die Gesammtmenge des Schwefels, sowohl des an Sauerstoff, wie des an Wasserstoff oder Metall gebundenen, bestimmt man zur Controle, indem man in eine gemessene Wassermenge luftfreies Chlorgas einleitet, nach Zusatz von etwas Salzsäure concentrirt und die erzeugte Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt.

3. Was das Verhalten der hier zu besprechenden Wasser betrifft, so ist es bei solchen, welche freien Schwefelwasserstoff enthalten, natürlicherweise anders als bei denen, welche vorzugsweise Schwefelmetalle oder Sulfosalze enthalten (hepatische Wasser). Als Beispiel der ersten Art führe ich das Weilbacher Wasser an, welches fast allen nicht an Sauerstoff gebundenen Schwefel in der Form von freiem Schwefelwasserstoff enthält. Es riecht stark nach diesem Gase, entbindet mit der Kohlensäure Schwefelwasserstoff beim Schütteln in halb gefüllter Flasche und verliert beim Durchleiten von Wasserstoff den Schwefelwasserstoff so gut wie vollständig. In einer Luft enthaltenden Flasche aufbewahrt, bildet sich bald, während der Geruch nach Schwefelwasserstoff immer schwächer wird, Trübung und Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel, welcher sich bei weiterer Lufteinwirkung in der Regel wieder ganz verliert, so dass das Wasser so klar wird als es anfangs war. Der zuerst ausgeschiedene Schwefel löst sich hierbei, indem er sich zu Schwefelsäure oxydirt.

Als Beispiel der zweiten Art mag das von Simmler*) untersuchte Stachelberger Wasser dienen. Es riecht wenig, im Winter fast nicht nach Schwefelwasserstoff, rothes Lackmuspapier wird im Verlauf einer Minute vollständig gebläut, Curcumapapier dagegen wird nicht verändert, Manganchlorür bewirkt einen fleischrothen, Eisenvitriol einen schwarzen Niederschlag, Nitroprussidnatrium färbt rothviolett. Füllt man eine Flasche mit dem Wasser, so beginnt es bald sich leicht zu trüben; allein schon nach fünf Minuten ist die Trübung verschwunden und die Flüssigkeit hat jetzt einen deutlichen Stich ins Gelbe, bei weiterem Luftzutritt wiederholt sich Trübung und Klärung, das Wasser wird durch gebildetes Bisulfuret tiefgelb. Bei vollständigem Luftzutritt bildet sich nun ein starker Niederschlag von Schwefel, während gleichzeitig unterschwefligsaures Natron entsteht.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 1.

Der Grund der Verschiedenheit beider Arten von Schwefelwasser tritt sogleich hervor, wenn man das Verhältniss des an Wasserstoff oder Metall gebundenen Schwefels zur freien Kohlensäure ins Auge fasst. So wird dasselbe beim Weilbacher Wasser ausgedrückt durch 1 : 24, beim Stachelberger durch 1 : 2. Würde in letzteres eine Kohlensäureeinströmung erfolgen, so verwandelte sich das hepatische Wasser in ein vorzugsweise freies Schwefelwasserstoffgas enthaltendes, denn Kohlensäure treibt aus Schwefelnatrium oder Natriumsulfhydrat Schwefelwasserstoff aus, wie umgekehrt Schwefelwasserstoff aus doppelt-kohlensaurem Natron auch Kohlensäure austreibt. Bei diesen geringen Affinitätsunterschieden macht sich die Massenwirkung geltend; je vorwaltender daher die freie Kohlensäure, um so kleiner wird in einem kohlensaures Natron enthaltenden Wasser die Menge des gebundenen und um so grösser die des freien Schwefelwasserstoffs sein. — Auch die Temperatur ist hierbei von nicht unbeträchtlichem Einfluss; so kann z. B. in der Kälte doppelt-kohlensaures Natron neben Schwefelnatrium existiren, während sich in höherer Temperatur unter Entbindung von Schwefelwasserstoff einfach-kohlensaures Natron bildet. — Schwefelwasser, welche kein doppelt-kohlensaures Alkali enthalten, also beim Kochen keine alkalische Reaction annehmen, sind als einfache Lösungen von Schwefelwasserstoff zu betrachten, so z. B. das von A. und H. Strecker*) untersuchte Schwefelwasser von Sandefjord.

2. Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controle und Zusammenstellung der Resultate.

§. 213.

Die nach 1. gefundenen Resultate sind, wie man leicht ersieht, unmittelbare Ergebnisse directer Versuche. Sie sind in keiner Art abhängig von theoretischen Ansichten, welche man über die Verbindungsweise der Bestandtheile unter einander haben kann. — Da jene mit der Entwickelung der Chemie sich umgestalten können, so ist es absolut nothwendig, dass in dem Bericht über eine Mineralwasseranalyse vor Allem die directen Resultate sammt den Methoden, nach denen sie erhalten wurden, mitgetheilt werden. Alsdann hat die Analyse für alle Zeiten Werth, denn sie bietet mindestens Anhaltspunkte zur Entscheidung der Frage, ob die Zusammensetzung eines Mineralwassers constant ist oder nicht.

Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zu Salzen zusammenstellt, so geht man von der Ansicht aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Basis mit der stärksten Säure verbunden u. s. w., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rück-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 95. 175.

sicht auf die grössere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsäusserungen von Einfluss ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten sind, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden etc. — Es lässt sich jedoch nicht läugnen, dass hierbei einige Willkür im Spiele ist, und dass somit, je nach der Art der Berechnung, aus denselben directen Ergebnissen verschiedene Berechnungsresultate erhalten werden können. —

Es läge nun zwar im Interesse der Sache, über die Art der Zusammenstellung sich zu verständigen, weil sonst die Vergleichung zweier Mineralwasser mit den grössten Schwierigkeiten verbunden ist; es lässt sich aber nicht erwarten, dass eine solche Vereinbarung bald erfolgen werde. Ehe dieses geschehen, kann eine Vergleichung nur mit den unmittelbaren Ergebnissen vorgenommen werden.

Darüber, glaube ich, könnte man sich jedoch sogleich vereinigen, dass man die Salze alle im wasserfreien Zustande aufführt.

Um die Grundsätze, welche mir bei der Zusammenstellung die richtigsten scheinen, und ferner die Art, nach welcher man die erhaltenen Resultate zu controliren vermag, möglichst klar zu machen, wähle ich als Beispiel die von mir analysirte Elisabethenquelle zu Homburg v. d. Höhe. Das Wasser derselben ist ein salinisches. Ich habe ein solches gewählt, weil dabei die Berechnung eine etwas complicirtere ist. Bei alkalischen Wassern gestaltet sich dieselbe einfacher, indem man bei diesen alle alkalischen Erden als Carbonate, beziehungsweise Bicarbonate aufzuführen pflegt.

Elisabethenquelle zu Homburg v. d. Höhe.

a. Directe Ergebnisse der Analyse.

Die Zahlen drücken das Mittel von zwei oder drei wohl übereinstimmenden Versuchen aus und geben die in 1000 Grammen Wasser enthaltenen Bestandtheile in Grammen an.

1. Chlor-, Brom- und Jodsilber zusammen . . .		28,97763 p. m.
2. Brom und Jod.		
a. Brom		0,002486 p. m.
entsprechend Bromsilber		0,00584
b. Jod		0,0000285 p. m.
entsprechend Jodsilber		0,000053.
3. Chlor.		
Chlor-, Brom-, Jodsilber		28,97763 p. m.
Davon geht ab:		
Bromsilber	0,00584	
Jodsilber	0,00005	0,00589
	Rest: Chlorsilber	28,97174.
entsprechend Chlor		7,16264 p. m.

4.	Schwefelsäure	0,01796	p. m.
5.	Kohlensäure im Ganzen	3,32925	p. m.
6.	Kieselsäure	0,02635	p. m.
7.	Eisenoxydul	0,01438	p. m.
8.	Kalk und Strontian, zusammen als Carbonate bestimmt	2,15885	p. m.
9.	Magnesia im Ganzen	0,32129	p. m.
10.	Beim Kochen des Wassers gelöst bleibender Kalk und Strontian *), als Carbonate bestimmt . .	0,64633.	
11.	Beim Kochen niederfallender Kalk.		
	Gesammtkalk + Strontian als Carbonate . .	2,15885	p. m.
	Beim Kochen gelöst bleibender Kalk und Strontian, als Carbonate bestimmt	0,64633	
	Der Rest =	1,51252	
	gibt die Menge des beim Kochen niederfallenden Kalks an, entsprechend Kalk	0,84701	p. m.
12.	Bestimmung des beim Kochen gelöst bleibenden Kalks.		
	Summe des gelöst bleibenden Kalks und Strontians als Carbonate	0,64633	p. m.
	Hiervon geht ab die Menge des Strontians (s. 13), welche berechnet auf kohlensauren Strontian beträgt	0,01428	p. m.
	Rest =	0,63205	p. m.
	entsprechend Kalk	0,35395	p. m.
13.	Baryt, Strontian und Manganoxydul.		
	a. Baryt	0,00066	p. m.
	b. Strontian	0,01002	p. m.
	c. Manganoxydul	0,00094	p. m.
14.	Phosphorsäure	0,00043	p. m.
15.	Lithion	0,00764	p. m.
	entsprechend Chlorlithium	0,02163	p. m.
16.	Chlornatrium + Chlorkalium + Chlorlithium .	10,22880	p. m.
17.	Kali	0,21876	p. m.
	entsprechend Chlorkalium	0,34627	p. m.
18.	Natron.		
	Summe des Chlornatriums, Chlorkaliums und Chlorlithiums	10,22880	p. m.
	Davon geht ab:		
	Chlorkalium 0,34627		
	Chlorlithium 0,02163	0,36790	p. m.
	Rest: Chlornatrium	9,86090	p. m.
	entsprechend Natron	5,22899	p. m.

*) Aller Strontian blieb gelöst, — die Spur Baryt, welche ganz in die zulässigen Fehlergrenzen der Kalkbestimmung fiel, ist bei dieser Berechnung ausser Betrachtung gelassen.

19. Ammoniumoxyd . . . . 0,010655 p. m.
20. Gesammtmenge der fixen Bestandtheile . . . 13,18438 p. m.
21. Specifisches Gewicht: 1,01140 bei 19,5° C.

Die übrigen Bestandtheile als: Caesion, Rubidion, Thonerde, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Kupferoxyd, Antimonoxyd, Arsensäure, Borsäure, Fluor, Salpetersäure, flüchtige organische Säuren, nichtflüchtige organische Stoffe, Stickgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas und Schwefelwasserstoff waren nur in unbestimmbaren Spuren vorhanden.

b. Berechnung.

a. Schwefelsaurer Baryt.

Baryt ist vorhanden (13)		0,00066	p. m.
bindend Schwefelsäure		0,00034	p. m.
zu schwefelsaurem Baryt		0,00100	p. m.

b. Schwefelsaurer Strontian.

Strontian ist vorhanden (13)		0,01002	p. m.
bindend Schwefelsäure		0,00774	p. m.
zu schwefelsaurem Strontian		0,01776	p. m.

c. Schwefelsaurer Kalk.

Schwefelsäure ist vorhanden (4)		0,01796	p. m.
Davon ist gebunden:			
an Baryt	0,00034		
an Strontian	0,00774	0,00808	p. m.
Rest		0,00988	p. m.
bindend Kalk		0,00692	p. m.
zu schwefelsaurem Kalk		0,01680	p. m.

d. Brommagnesium.

Brom ist vorhanden (2)		0,002486	p. m.
bindend Magnesium		0,000373	p. m.
zu Brommagnesium		0,002859	p. m.

e. Jodmagnesium.

Jod ist vorhanden (2)		0,0000285	p. m.
bindend Magnesium		0,0000027	p. m.
zu Jodmagnesium		0,0000312	p. m.

f. Chlorcalcium.

Kalk im gekochten Wasser ist vorhanden (12)		0,35395	p. m.
Hiervon ist gebunden an Schwefelsäure (c)		0,00692	p. m.
Rest		0,34703	p. m.
entsprechend Calcium		0,24788	p. m.
bindend Chlor . .		0,43949	p. m.
zu Chlorcalcium . .		0,68737	p. m.

g. Chlorkalium.

Kali ist vorhanden (17)	0,21876 p. m.
entsprechend Kalium	0,18161 p. m.
bindend Chlor	0,16466 p. m.
zu Chlorkalium	0,34627 p. m.

h. Chlorlithium.

Lithion ist vorhanden (15)	0,00764 p. m.
entsprechend Lithium	0,00356 p. m.
bindend Chlor	0,01807 p. m.
zu Chlorlithium	0,02163 p. m.

i. Chlorammonium.

Ammoniumoxyd ist vorhanden (19) . . .	0,01065 p. m.
entsprechend Ammonium	0,00737 p. m.
bindend Chlor	0,01452 p. m.
zu Chlorammonium	0,02189 p. m.

k. Chlornatrium.

Natron ist vorhanden (18)	5,22899 p. m.
entsprechend Natrium	3,87957 p. m.
bindend Chlor	5,98133 p. m.
zu Chlornatrium	9,86090 p. m.

l. Chlormagnesium.

Chlor ist vorhanden (3)		7,16264 p. m.
Davon ist gebunden:		
an Calcium	0,43949	
„ Kalium	0,16466	
„ Lithium	0,01807	
„ Ammonium	0,01452	
„ Natrium	5,98133	6,61807
Rest		0,54457 p. m.
welcher bindet Magnesium		0,18429 p. m.
zu Chlormagnesium . .		0,72886 p. m.

m. Phosphorsaurer Kalk.

Phosphorsäure ist vorhanden (14)	0,00043 p. m.
bindend Kalk (3 Aeq.)	0,00051 p. m.
zu basisch phosphorsaurem Kalk	0,00094 p. m.

n. Kohlensaurer Kalk.

In dem beim Kochen entstehenden Niederschlage ist enthalten Kalk (11)	0,84701 p. m.
Davon ist gebunden an Phosphorsäure (m) .	0,00051 p. m.
Rest	0,84650 p. m.
bindend Kohlensäure . . .	0,66511 p. m.
zu einfach kohlensaurem Kalk	1,51161 p. m.

o. Kohlensaure Magnesia.

Gesammtmenge der Magnesia (9)		0,32129	p. m.
entsprechend Magnesium		0,19277	p. m.
Davon ist gebunden:			
an Brom (d)	0,000373		
„ Jod (e)	0,000003		
„ Chlor (l)	0,184290	0,18467	p. m.
	Rest	0,00810	p. m.
entsprechend Magnesia		0,01350	p. m.
bindend Kohlensäure		0,01485	p. m.
zu einfach kohlensaurer Magnesia		0,02835	p. m.*).

p. Kohlensaures Eisenoxydul.

Eisenoxydul ist vorhanden (7)	0,01438	p. m.
bindend Kohlensäure	0,00879	p. m.
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul	0,02317	p. m.

q. Kohlensaures Manganoxydul.

Manganoxydul ist vorhanden (13)	0,00094	p. m.
bindend Kohlensäure	0,00058	p. m.
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul	0,00152	p. m.

r. Kieselsäure.

Kieselsäure ist vorhanden (6)	0,02635	p. m.

s. Freie Kohlensäure.

Kohlensäure im Ganzen ist vorhanden nach (5.)		3,32925	p. m.
Hiervon ist gebunden zu neutralen Verbindungen:			
an Kalk (n)	0,66511		
„ Magnesia (o)	0,01485		
„ Eisenoxydul (p) . . .	0,00879		
„ Manganoxydul (q) . . .	0,00058	0,68933	p. m.
	Rest	2,63992	p. m.
Hiervon ist mit einfach kohlensauren Salzen zu doppelt kohlensauren verbunden . .		0,68933	p. m.
Rest: völlig freie Kohlensäure		1,95059	p. m.

*) Bei der 1864 ausgeführten Analyse der Elisabethenquelle ist eine Correction für beim Kochen des Wassers in Lösung bleibenden kohlensauren Kalk nicht vorgenommen worden. Führt man solche nach Bd. II, S. 227 aus, so ergibt sich im Wasser keine kohlensaure Magnesia. Man erhält dann die äquivalente Menge von kohlensaurem Kalk und von Chlormagnesium mehr, dagegen die von Chlorcalcium weniger.

c. **Vergleichung der direct gefundenen fixen Bestandtheile mit der Summe der einzelnen Bestandtheile.**

Die Einzelbestimmungen ergaben:

Schwefelsauren Baryt	0,00100 p. m.
" Strontian	0,01776 p. m.
" Kalk	0,01680 p. m.
Brommagnesium	0,00286 p. m.
Jodmagnesium	0,00003 p. m.
Chlorcalcium	0,68737 p. m.
Chlorkalium	0,34627 p. m.
Chlorlithium	0,02163 p. m.
Chlorammonium	0,02189 p. m.
Chlornatrium	9,86090 p. m.
Chlormagnesium	0,72886 p. m.
Phosphorsauren Kalk	0,00094 p. m.
Kohlensauren Kalk	1,51161 p. m.
Kohlensaure Magnesia	0,02835 p. m.
Eisenoxyd *)	0,01598 p. m.
Manganoxyduloxyd *)	0,00101 p. m.
Kieselsäure	0,02635 p. m.
	13,28961 p. m.
Der bei 180⁰ getrocknete Rückstand betrug	13,18438 p. m.

Eine genaue Uebereinstimmung dieser Zahlen kann, namentlich bei einem Wasser wie dem in Rede stehenden, nicht erwartet werden; würde sie stattfinden, so liesse dies auf eine fehlerhafte Analyse schliessen. Die Ursachen der Differenz liegen auf der Hand, lassen sich aber nur kleinstentheils in genauen Zahlen ausdrücken. Zunächst setzt sich das Chlorammonium beim Eindampfen mit kohlensaurem Kalk um, es entsteht Chlorcalcium, es entweicht kohlensaures Ammon, — sodann werden Chlormagnesium, Brommagnesium und Jodmagnesium unter Abgabe eines Theiles der entsprechenden Wasserstoffsäuren basisch, — ferner treibt Kieselsäure beim Abdampfen mit kohlensauren Salzen Kohlensäure aus. Man erkennt, dass alle diese Ursachen nach einer Richtung wirken, d. h. veranlassen, dass die Zusammenstellung der einzelnen Bestandtheile höher ausfallen muss, als der unmittelbar gefundene Abdampfungsrückstand.

Eine genauere Controle erhält man, wenn man den Abdampfungsrückstand mit Schwefelsäure behandelt (Bd. II. S. 206) und den Rückstand der schwefelsauren Salze (das Eisen ist als Oxyd vorhanden) mit

*) Diese Körper sind hier in dem Zustande aufgeführt, in welchem sie sich in dem bei 180⁰ C. getrockneten Rückstande befinden.

der Zahl vergleicht, welche man erhält, wenn man die Salze der Alkalien, der alkalischen Erden und des Mangans auf neutrale schwefelsaure Salze berechnet und zu ihrer Summe Eisenoxyd und Kieselsäure, ferner etwa vorhandene Thonerde oder phosphorsaure Thonerde als solche und — bei alkalischen Wassern — etwaige weitere Phosphorsäure als pyrophosphorsaures Natron (bei salinischen als phosphorsauren Kalk) zuzählt und von der Summe die dem pyrophosphorsauren Natron (beziehungsweise dem phosphorsauren Kalk) entsprechende Menge schwefelsaures Natron (beziehungsweise schwefelsauren Kalk) abzieht.

Zur Erläuterung theile ich die betreffende Controle aus meiner Analyse des Emser Kränchenwassers mit *).

Vergleichung des durch Abdampfen mit Schwefelsäure erhaltenen, schwach geglühten Rückstandes mit der Summe der einzeln erhaltenen und als schwefelsaure Salze, beziehungsweise Oxyde etc. berechneten Bestandtheile.

Gefunden	Natron 1,355391 p. m., berechnet als schwefelsaures Natron	3,102042 p. m.
„	Kali 0,019891 p. m., berechnet als schwefelsaures Kali	0,036773 p. m.
„	Lithion 0,001029 p. m., berechnet als schwefelsaures Lithion	0,003769 p. m.
„	Kalk 0,084068 p. m., berechnet als schwefelsaurer Kalk	0,204165 p. m.
„	Strontian 0,001266 p. m., berechnet als schwefelsaurer Strontian . . .	0,002245 p. m.
„	Baryt 0,0006513 p. m., berechnet als schwefelsaurer Baryt	0,000992 p. m.
„	Magnesia 0,064683 p. m., berechnet als schwefelsaure Magnesia	0,194050 p. m.
„	Eisenoxydul 0,000895 p. m., berechnet als Eisenoxyd	0,000994 p. m.
„	Manganoxydul 0,0000773 p. m., berechnet als schwefelsaures Manganoxydul	0,000164 p. m.
„	Kieselsäure und berechnet als Kieselsäure	0,049741 p. m.
„	Phosphorsaure Thonerde	0,000116 p. m.
„	Rest Phosphorsäure 0,000637 p. m., berechnet als pyrophosphors. Natron	0,001367 p. m.
	Summe . .	3,596418 p. m.
Hiervon ab schwefelsaures Natron für phosphorsaures Natron		0,001459 p. m.
	bleiben Sulfate etc. . .	3,594959 p. m.
direct gefunden		3,594699 p. m.

*) Jahrbücher des Nassauischen Vereins für Naturkunde, Jahrgang 27 und 28, S. 114 ff.

d. Zusammenstellung.

Die Zusammenstellung der Resultate macht man am besten in der Art, dass man angibt, wie viel in 1000 Gewichtstheilen Wasser Theile der Bestandtheile enthalten sind, vergl. Bd. II, S. 179.

Die Rubriken, unter welche man die einzelnen Bestandtheile zweckmässig bringt, sind folgende:

a. In wägbarer Menge vorhandene,

b. In unwägbarer Menge vorhandene.

Bei der Aufführung der kohlensauren Salze kann man mit Recht zweifelhaft sein, ob man sie als neutrale Verbindungen berechnen und die mehr vorhandene Kohlensäure theils als halbgebundene (mit Carbonaten zu Bicarbonaten vereinigte), theils als freie aufführen, oder ob man sie geradezu als Bicarbonate berechnen soll, in welchem Falle der Ueberschuss an Kohlensäure als freie zu bezeichnen ist. Man wählt bald den einen, bald den anderen Weg der Darstellung. Ich pflege bei den von mir ausgeführten Mineralwasseranalysen die Zusammenstellung sowohl nach der einen als nach der anderen Art zu geben, um die Vergleichung der Resultate mit denen ähnlicher Quellen zu erleichtern.

Die Kohlensäure (überhaupt die Gasarten) pflegt man ausserdem auch auf Volumina, also auf Cubikcentimeter in 1000 Cubikcentimeter Mineralwasser, zu berechnen. Man legt dabei die Temperatur der Quelle und Normalbarometerstand (0,76 M.) zu Grund.

Als weitere Beispiele der Berechnung, Controlirung und Darstellung der Resultate von Mineralwasseranalysen führe ich an:

1. Analyse des Kochbrunnens zu Wiesbaden (salinische Therme).
2. Analyse der Mineralquellen zu Ems (alkalische Thermen).
3. Analyse der Quellen zu Schlangenbad (Thermen mit äusserst geringem Gehalte an gelösten Bestandtheilen).
4. Analyse der Mineralquellen zu Langenschwalbach (kohlensäurereiche, alkalische Eisenquellen).
5. Analyse der Schwefelquelle zu Weilbach (kaltes Schwefelwasserstoffwasser).
6. Analyse der Mineralquelle zu Geilnau (alkalischer, eisenhaltiger, sehr kohlensäurereicher Säuerling).
7. Analyse der neuen Natronquelle zu Weilbach (alkalische, lithionreiche Quelle).
8. Analyse der Mineralquelle zu Niederselters (alkalischer, kohlensäurereicher Säuerling).
9. Analyse der Mineralquelle zu Fachingen (an doppeltkohlensaurem Natron sehr reicher Säuerling).

Alle diese Abhandlungen finden sich sowohl in einem besonderen in C. W. Kreidel's Verlag in Wiesbaden 1850 bis 1857 in einzelnen Heften erschienenen Werkchen „Chemische Untersuchung der wichtigsten

Mineralwasser des Herzogthums Nassau von Professor Dr. R. Fresenius", als auch in den Jahrbüchern des Nassauischen Naturhistorischen Vereins.

In den unter 1 und 2 angeführten Abhandlungen finden sich auch die Methoden genau beschrieben, nach welchen die schlammigen Ocker- und festen Sinterabsätze dieser Quellen untersucht worden sind.

Die von mir ausgeführten Analysen der Homburger Mineralquellen (kohlensäurereiche, eisenhaltige, stark salinische Wasser) sind ebenfalls in einzelnen Heftchen bei C. W. Kreidel in Wiesbaden, die der Mineralquellen zu Wildungen (kohlensäurereiche, mehr oder weniger alkalische, eisenhaltige, sehr viel doppelt kohlensaure alkalische Erden enthaltende Quellen) bei Mittler in Arolsen erschienen.

Von neueren von mir ausgeführten Mineralwasseranalysen hebe ich noch folgende hervor:

Trinkquelle, Badequelle und Helenenquelle zu Pyrmont [1]) (viel schwefelsauren Kalk enthaltende Eisenquellen).

Trinkquelle zu Driburg (viel schwefelsauren Kalk enthaltende Eisenquelle), Herster Mineralquelle (erdige Mineralquelle) sowie Satzer Schwefelschlamm [2]).

Tönnissteiner Heilbrunnen (alkalischer, an kohlensaurer Magnesia sehr reicher Säuerling) und Tönnissteiner Stahlbrunnen [3]).

Lamscheider Mineralbrunnen [4]) (alkalischer Säuerling).

Augustaquelle, Victoriaquelle, Römerquelle, neue Untersuchung des Kränchens, Fürstenbrunnens, Kesselbrunnens und der neuen Badequelle zu Ems [5]).

Stahlbrunnen zu Homburg v. d. H. [6]).

Carlsquelle zu Bad Helmstedt [7]) (Eisenquelle).

Deutsch-Kreutzer Sauerbrunnen bei Oedenburg [8]) (alkalischer Säuerling).

Neuer Selser Brunnen bei Grosskarben [9]) (erdiger Säuerling).

Grindbrunnen bei Frankfurt a. M. [10]) (alkalische Schwefelquelle).

Mineralquelle zu Birresborn [11]) (alkalischer Säuerling).

Mineralquellen zu Neudorf in Böhmen [12]) (alkalische Eisenquellen).

Warme Quelle zu Assmannshausen [13]) (alkalische, an Lithion reiche Quelle).

Mineralquelle zu Biskirchen [14]) (alkalischer Säuerling).

Wappenquelle zu Ems (alkalische Therme [15]).

Warme Soolquelle zu Werne [16]).

---

[1]) Bei A. Speyer in Arolsen 1865. — [2]) Bei C. W. Kreidel in Wiesbaden 1866. — [3]) Daselbst 1869. — [4]) Daselbst 1869. — [5]) Daselbst 1865, 1869, 1870 und 1872. — [6]) Daselbst 1872. — [7]) Daselbst 1873. — [8]) Daselbst 1874. — [9]) Daselbst 1874. — [10]) Frankfurt a. M. bei C. Naumann 1874. — [11]) Bei C. W. Kreidel in Wiesbaden 1876. — [12]) Daselbst 1876. — [13]) Daselbst 1876. — [14]) Daselbst 1876. — [15]) Daselbst 1876. — [16]) Daselbst 1877.

II. Analyse solcher technischen Producte und Mineralien, welche besonders häufig Gegenstand chemischer Untersuchung werden, einschliesslich ihrer blossen Prüfung auf Gehalt und Handelswerth.

1. Bestimmung des Gehaltes an freier Säure (Acidimetrie).

A. Ermittelung aus dem specifischen Gewichte.

§. 214.

Da man durch Versuche und auf sie gegründete Tabellen die Beziehungen zwischen dem Gehalte und dem specifischen Gewichte der Säuren, beziehungsweise ihrer wässerigen Lösungen, kennt, so genügt die Bestimmung des specifischen Gewichts derselben häufig zur Ermittelung ihres Gehaltes. Man hat hierbei nur zu beachten, dass die zu prüfenden Säuren frei, oder wenigstens fast ganz frei, sein müssen von anderweitigen gelösten Substanzen. Bei flüchtigen Säuren — und die meisten im Grosshandel vorkommenden Säuren sind ja flüchtig (Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Essigsäure) — genügt es meist, sich gegen Irrthum in der Art sicher zu stellen, dass man prüft, ob eine Probe, in einer kleinen Platin- oder Porzellanschale verdampft, einen fixen Rückstand lässt, oder nicht.

Die Prüfung des specifischen Gewichtes führt man entweder durch Abwägen gleicher Volumina Wasser und Säure (Bd. II, S. 202 und 204), mittelst besonderer Wagen*) oder mit Hülfe guter Aräometer aus. Man achte darauf, dass die Bestimmungen bei den Temperaturen ausgeführt werden, auf welche sich die Tabellen beziehen.

Nachstehende Tabellen belehren über die Beziehungen zwischen specifischem Gewicht und Gehalt bei Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 233 u. 17. 344.

I. a. Tabelle

über das specif. Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat, von Bineau, berechnet von Otto für die Temperatur von 15° C.

Säure-hydrat	Specif. Gew.	Wasserfreie Säure	Säure-hydrat	Specif. Gew.	Wasserfreie Säure
100	1,8426	81,63	50	1,398	40,81
99	1,842	80,81	49	1,3886	40,00
98	1,8406	80,00	48	1,379	39,18
97	1,840	79,18	47	1,370	38,36
96	1,8384	78,36	46	1,361	37,55
95	1,8376	77,55	45	1,351	36,73
94	1,8356	76,73	44	1,342	35,82
93	1,834	75,91	43	1,333	35,10
92	1,831	75,10	42	1,324	34,28
91	1,827	74,28	41	1,315	33,47
90	1,822	73,47	40	1,306	32,65
89	1,816	72,65	39	1,2976	31,83
88	1,809	71,83	38	1,289	31,02
87	1,802	71,02	37	1,281	30,20
86	1,794	70,10	36	1,272	29,38
85	1,786	69,38	35	1,264	28,57
84	1,777	68,57	34	1,256	27,75
83	1,767	67,75	33	1,2476	26,94
82	1,756	66,94	32	1,239	26,12
81	1,745	66,12	31	1,231	25,30
80	1,734	[illegible]30	30	1,223	24,49
79	1,722	64,48	29	1,215	23,67
78	1,710	63,67	28	1,2066	22,85
77	1,698	62,85	27	1,198	22,03
76	1,686	62,04	26	1,190	21,22
75	1,675	61,22	25	1,182	20,40
74	1,663	60,40	24	1,174	19,58
73	1,651	59,59	23	1,167	18,77
72	1,639	58,77	22	1,159	17,95
71	1,637	57,95	21	1,1516	17,14
70	1,615	57,14	20	1,144	16,32
69	1,604	56,32	19	1,136	15,51
68	1,592	55,59	18	1,129	14,69
67	1,580	54,69	17	1,121	13,87
66	1,578	53,87	16	1,1136	13,06
65	1,557	53,05	15	1,106	12,24
64	1,545	52,24	14	1,098	11,42
63	1,534	51,42	13	1,091	10,61
62	1,523	50,61	12	1,083	9,79
61	1,512	49,79	11	1,0756	8,98
60	1,501	48,98	10	1,068	8,16
59	1,490	48,16	9	1,061	7,34
58	1,480	47,34	8	1,0536	6,53
57	1,469	46,53	7	1,0464	5,71
56	1,4586	45,71	6	1,039	4,89
55	1,448	44,89	5	1,032	4,08
54	1,438	44,07	4	1,0256	3,26
53	1,428	43,26	3	1,019	2,445
52	1,418	42,45	2	1,013	1,63
51	1,408	41,63	1	1,0064	0,816

I. b. Tabelle

über den Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure bei allen Graden nach Baumé von 0 — 66, unter gleichzeitiger Angabe des specifischen Gewichtes, bei 15° C., von J. Kolb*).

Grade nach Baumé	Specif. Gewicht	Wasser-freie Säure	HO, SO_3	Grade nach Baumé	Specif. Gewicht	Wasser-freie Säure	HO, SO_3
0	1,000	0,7	0,9	34	1,308	32,8	40,2
1	1,007	1,5	1,9	35	1,320	33,9	41,6
2	1,014	2,3	2,8	36	1,332	35,1	43,0
3	1,022	3,1	3,8	37	1,345	36,2	44,4
4	1,029	3,9	4,8	38	1,357	37,2	45,5
5	1,037	4,7	5,8	39	1,370	38,3	46,9
6	1,045	5,6	6,8	40	1,383	39,5	48,3
7	1,052	6,4	7,8	41	1,397	40,7	49,8
8	1,060	7,2	8,8	42	1,410	41,8	51,2
9	1,067	8,0	9,8	43	1,424	42,9	52,8
10	1,075	8,8	10,8	44	1,438	44,1	54,0
11	1,083	9,7	11,9	45	1,453	45,2	55,4
12	1,091	10,6	13,0	46	1,468	46,4	56,9
13	1,100	11,5	14,1	47	1,483	47,6	58,3
14	1,108	12,4	15,2	48	1,498	48,7	59,6
15	1,116	13,2	16,2	49	1,514	49,8	61,0
16	1,125	14,1	17,3	50	1,530	51,0	62,5
17	1,134	15,1	18,5	51	1,540	52,2	64,0
18	1,142	16,0	19,6	52	1,563	53,5	65,5
19	1,152	17,0	20,8	53	1,580	54,9	67,0
20	1,162	18,0	22,2	54	1,597	56,0	68,6
21	1,171	19,0	23,3	55	1,615	57,1	70,0
22	1,180	20,0	24,5	56	1,634	58,4	71,6
23	1,190	21,1	25,8	57	1,652	59,7	73,2
24	1,200	22,1	27,1	58	1,671	61,0	74,7
25	1,210	23,2	28,4	59	1,691	62,4	76,4
26	1,220	24,2	29,6	60	1,711	63,8	78,1
27	1,231	25,3	31,0	61	1,732	65,2	79,9
28	1,241	26,3	32,2	62	1,753	66,7	81,7
29	1,252	27,3	33,4	63	1,774	68,7	84,1
30	1,263	28,3	34,7	64	1,796	70,6	86,5
31	1,274	29,4	36,0	65	1,819	73,2	89,7
32	1,285	30,5	37,4	66	1,842	81,6	100,0
33	1,297	31,7	38,8				

*) Polytechn. Centralbl. 1873, S. 826, — Dingler's polyt. Journ. Bd. 209, S. 268, — Zeitschr. f. analyt. Chemie Bd. 12, S. 333. — Die Kolb'schen Resultate stimmen mit denen Bineau's (vergl. die Tabelle I. a.), wenn auch nicht absolut, so doch nahezu überein. — In Betreff der Baumé'schen Grade bemerke ich, dass dabei angenommen ist, der Nullpunkt sei in reinem Wasser von 15° C., der Grad 66 in reinem Schwefelsäurehydrat von 1,842 bestimmt.

II. a. Tabelle

über das specif. Gewicht der wässerigen Salzsäure bei verschiedenem Gehalte an Chlorwasserstoff, von Ure. Temperatur 15° C.

Specif. Gew.	Salzsäure-Gas	Specif. Gew.	Salzsäure-Gas
1,2000	40,777	1,1000	20,388
1,1982	40,369	1,0980	19,980
1,1964	39,961	1,0960	19,572
1,1946	39,554	1,0939	19,165
1,1928	39,146	1,0919	18,757
1,1910	38,738	1,0899	18,349
1,1893	38,330	1,0879	17,941
1,1875	37,923	1,0859	17,534
1,1857	37,516	1,0838	17,126
1,1846	37,108	1,0818	16,718
1,1822	36,700	1,0798	16,310
1,1802	36,292	1,0778	15,902
1,1782	35,884	1,0758	15,494
1,1762	35,476	1,0738	15,087
1,1741	35,068	1,0718	14,679
1,1721	34,660	1,0697	14,271
1,1701	34,252	1,0677	13,863
1,1681	33,845	1,0657	13,456
1,1661	33,437	1,0637	13,049
1,1641	33,029	1,0617	12,641
1,1620	32,62[illegible]	1,0597	12,233
1,1599	[illegible]	1,0577	11,825
1,1578	31,805	1,0557	11,418
1,1557	31,398	1,0537	11,010
1,1537	30,990	1,0517	10,602
1,1515	30,582	1,0497	10,194
1,1494	30,174	1,0477	9,786
1,1473	29,767	1,0457	9,379
1,1452	29,359	1,0437	8,971
1,1431	28,951	1,0417	8,563
1,1410	28,544	1,0397	8,155
1,1389	28,136	1,0377	7,747
1,1369	27,728	1,0357	7,340
1,1349	27,321	1,0337	6,932
1,1328	26,913	1,0318	6,524
1,1308	26,505	1,0298	6,116
1,1287	26,098	1,0279	5,709
1,1267	25,690	1,0259	5,301
1,1247	25,282	1,0239	4,893
1,1226	24,874	1,0220	4,486
1,1206	24,466	1,0200	4,078
1,1185	24,058	1,0180	3,670
1,1164	23,650	1,0160	3,262
1,1143	23,242	1,0140	2,854
1,1123	22,834	1,0120	2,447
1,1102	22,426	1,0100	2,039
1,1082	22,019	1,0080	1,631
1,1061	21,611	1,0060	1,124
1,1041	21,203	1,0040	0,816
1,1020	20,796	1,0020	0,408

II. b. Tabelle

über den Säuregehalt der wässerigen Salzsäure bei allen Graden nach Baumé von 0 — 25,5, unter gleichzeitiger Angabe des specifischen Gewichtes, bei 15⁰ C., von J. Kolb*).

Grade nach Baumé	Specif. Gewicht	100 Theile enthalten		Grade nach Baumé	Specif. Gewicht	100 Theile enthalten	
		Salzsäuregas bei 0° C.	Salzsäuregas bei 15° C.			Salzsäuregas bei 0° C.	Salzsäuregas bei 15° C.
0	1,000	0,0	0,1	17	1,134	25,2	26,6
1	1,007	1,4	1,5	18	1,143	27,0	28,4
2	1,014	2,7	2,9	19	1,152	28,7	30,2
3	1,022	4,2	4,5	19,5	1,157	29,7	31,2
4	1,029	5,5	5,8	20	1,161	30,4	32,0
5	1,036	6,9	7,3	20,5	1,166	31,4	33,0
6	1,044	8,4	8,9	21	1,171	32,3	33,9
7	1,052	9,9	10,4	21,5	1,175	33,0	34,7
8	1,060	11,4	12,0	22	1,180	34,1	35,7
9	1,067	12,7	13,4	22,5	1,185	35,1	36,8
10	1,075	14,2	15,0	2[illegible]	1,190	36,1	37,9
11	1,083	15,7	16,5	23,5	1,195	37,1	39,0
12	1,091	17,2	18,1	24	1,199	38,0	39,8
13	1,100	18,9	19,9	24,5	1,205	39,1	41,2
14	1,108	20,4	21,5	25	1,210	40,2	42,4
15	1,116	21,9	23,1	25,5	1,212	41,7	42,9
16	1,125	23,6	24,8				

*) Compt. rend. 74. 337, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 339.

III. Tabelle

über das specifische Gewicht der wasserhaltigen Salpetersäure bei verschiedenem Gehalt an wasserfreier Säure und an Säurehydrat von J. Kolb*).

100 Theile enthalten		Specif. Gewicht		100 Theile enthalten		Specif. Gewicht	
HO,NO_5	NO_5	bei 0° C.	bei 15° C.	HO,NO_5	NO_5	bei 0° C.	bei 15° C.
100,00	85,71	1,559	1,530	58,88	50,47	1,387	1,368
99,84	85,57	1,559	1,530	58,00	49,71	1,382	1,363
99,72	85,47	1,558	1,530	57,00	48,86	1,376	1,358
99,52	85,30	1,557	1,529	56,10	48,08	1,371	1,353
97,89	83,90	1,551	1,523	55,00	47,14	1,365	1,346
97,00	83,14	1,548	1,520	54,00	46,29	1,359	1,341
96,00	82,28	1,544	1,516	53,81	46,12	1,358	1,339
95,27	81,66	1,542	1,514	53,00	45,40	1,353	1,335
94,00	80,57	1,537	1,509	52,33	44,85	1,349	1,331
93,01	79,72	1,533	1,506	50,99	43,70	1,341	1,323
92,00	78,85	1,529	1,503	49,97	42,83	1,334	1,317
91,00	78,00	1,526	1,499	49,00	42,00	1,328	1,312
90,00	77,15	1,522	1,495	48,00	41,14	1,321	1,304
89,56	76,77	1,521	1,494	47,18	40,44	1,315	1,298
88,00	75,43	1,514	1,488	46,64	39,97	1,312	1,295
87,45	74,95	1,513	1,486	45,00	38,57	1,300	1,284
86,17	73,86	1,507	1,482	43,53	37,31	1,291	1,274
85,00	72,86	1,503	1,478	42,00	36,00	1,280	1,264
84,00	72,00	1,499	1,474	41,00	35,14	1,274	1,257
83,00	71,14	1,495	[illegible]	40,00	34,28	1,267	1,251
82,00	70,28	1,492	1,467	39,00	33,43	1,260	1,244
80,96	69,39	1,488	1,463	37,95	32,53	1,253	1,237
80,00	68,57	1,484	1,460	36,00	30,86	1,240	1,225
79,00	67,71	1,481	1,456	35,00	29,29	1,234	1,218
77,66	66,56	1,476	1,451	33,86	29,02	1,226	1,211
76,00	65,14	1,469	1,445	32,00	27,43	1,214	1,198
75,00	64,28	1,465	1,442	31,00	26,57	1,207	1,192
74,01	63,44	1,462	1,438	30,00	25,71	1,200	1,185
73,00	62,57	1,457	1,435	29,00	24,85	1,194	1,179
72,39	62,05	1,455	1,432	28,00	24,00	1,187	1,172
71,24	61,06	1,450	1,429	27,00	23,14	1,180	1,166
69,96	60,00	1,444	1,423	25,71	22,04	1,171	1,157
69,20	59,31	1,441	1,419	23,00	19,71	1,153	1,138
68,00	58,29	1,435	1,414	20,00	17,14	1,132	1,120
67,00	57,43	1,430	1,410	17,47	14,97	1,115	1,105
66,00	56,57	1,425	1,405	15,00	12,85	1,099	1,089
65,07	55,77	1,420	1,400	13,00	11,14	1,085	1,077
64,00	54,85	1,415	1,395	11,41	9,77	1,075	1,067
63,59	54,50	1,413	1,393	7,22	6,62	1,050	1,045
62,00	53,14	1,404	1,386	4,00	3,42	1,026	1,022
61,21	52,46	1,400	1,381	2,00	1,71	1,013	1,010
60,00	51,43	1,393	1,374	0,00	0,00	1,000	0,999
59,59	51,08	1,391	1,372				

*) Ann. chim. phys. [4] 10. 140, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 449.

IV. Tabelle

über das specifische Gewicht der wässerigen Phosphorsäure bei verschiedenem Gehalt an wasserfreier Säure, von J. Watts*).

Specif. Gew. bei 15,5° C.	Procentgehalt an PO_5	Specif. Gew. bei 15,5° C.	Procentgehalt an PO_5	Specif. Gew. bei 15,5° C.	Procentgehalt an PO_5
1,508	49,60	1,328	36,15	1,144	17,89
1,492	48,41	1,315	34,82	1,136	16,95
1,476	47,10	1,302	33,49	1,124	15,64
1,464	45,63	1,293	32,71	1,113	14,33
1,453	45,38	1,285	31,94	1,109	13,25
1,442	44,13	1,276	31,03	1,095	12,18
1,434	43,95	1,268	30,13	1,081	10,44
1,426	43,28	1,257	29,16	1,073	9,53
1,418	42,61	1,247	28,24	1,066	8,62
1,408	41,60	1,236	27,30	1,056	7,39
1,392	40,86	1,226	26,36	1,047	6,17
1,384	40,12	1,211	24,79	1,031	4,15
1,376	39,66	1,197	23,23	1,022	3,03
1,369	39,21	1,185	22,07	1,014	1,91
1,356	38,00	1,173	20,91	1,006	0,79
1,347	37,37	1,162	19,73		
1,339	36,74	1,153	18,81		

*) Journ. Chem. Soc. [2] 4. 499, — Journ. f. prakt. Chem. 101. 59, — Zeitschr. f. analyt. Chemie 7. 357.

V. Tabelle

über das specifische Gewicht der wasserhaltigen Essigsäure bei verschiedenem Gehalt an Essigsäurehydrat, von A. C. Oudemans *).

Procente Essigsäure-hydrat	Specif. Gew. bei 15⁰ C.	Specif. Gew. bei 20⁰ C.	Procente Essigsäure-hydrat	Specif. Gew. bei 15⁰ C.	Specif. Gew. bei 20⁰ C.
0	0,9992	0,9983	29	1,0400	1,0372
1	1,0007	0,9997	30	1,0412	1,0383
2	1,0022	1,0012	31	1,0424	1,0394
3	1,0037	1,0026	32	1,0436	1,0405
4	1,0052	1,0041	33	1,0447	1,0416
5	1,0067	1,0055	34	1,0459	1,0426
6	1,0083	1,0069	35	1,0470	1,0437
7	1,0098	1,0084	36	1,0481	1,0448
8	1,0113	1,0098	37	1,0492	1,0458
9	1,0127	1,0112	38	1,0502	1,0468
10	1,0142	1,0126	39	1,0513	1,0478
11	1,0157	1,0140	40	1,0523	1,0488
12	1,0171	1,0154	41	1,0533	1,0498
13	1,0185	1,0168	42	1,0543	1,0507
14	1,0200	1,0181	43	1,0552	1,0516
15	1,0214	1,0195	44	1,0562	1,0525
16	1,0228	1,0208	45	1,0571	1,0534
17	1,0242	1,0222	46	1,0580	1,0543
18	1,0256	1,0235	47	1,0589	1,0551
19	1,0270	1,0248	48	1,0598	1,0559
20	1,0284	1,0261	49	1,0607	1,0567
21	1,0298	1,0274	50	1,0615	1,0575
22	1,0311	1,0287	51	1,0623	1,0583
23	1,0324	1,0299	52	1,0631	1,0590
24	1,0337	1,0312	53	1,0638	1,0597
25	1,0350	1,0324	54	1,0646	1,0604
26	1,0363	1,0336	55	1,0653	1,0611
27	1,0375	1,0348	56	1,0660	1,0618
28	1,0388	1,0360	57	1,0666	1,0624

*) „Das specifische Gewicht der Essigsäure und ihrer Gemische mit Wasser.“ Bonn 1866, bei Max Cohen u. Sohn, — Zeitschr. f. analyt. Chemie 5. 453.

Procente Essigsäure-hydrat	Specif. Gew. bei 15° C.	Specif. Gew. bei 20° C.	Procente Essigsäure-hydrat	Specif. Gew. bei 15° C.	Specif. Gew. bei 20° C.
58	1,0673	1,0630	80	1,0748	1,0699
59	1,0679	1,0636	81	1,0747	1,0698
60	1,0685	1,0642	82	1,0746	1,0696
61	1,0691	1,0648	83	1,0744	1,0694
62	1,0697	1,0653	84	1,0742	1,0691
63	1,0702	1,0658	85	1,0739	1,0688
64	1,0707	1,0663	86	1,0736	1,0684
65	1,0712	1,0667	87	1,0731	1,0679
66	1,0717	1,0671	88	1,0726	1,0674
67	1,0721	1,0675	89	1,0720	1,0668
68	1,0725	1,0679	90	1,0713	1,0660
69	1,0729	1,0683	91	1,0705	1,0652
70	1,0733	1,0686	92	1,0696	1,0643
71	1,0737	1,0689	93	1,0686	1,0632
72	1,0740	1,0691	94	1,0674	1,0620
73	1,0742	1,0693	95	1,0660	1,0606
74	1,0744	1,0695	96	1,0644	1,0589
75	1,0746	1,0697	97	1,0625	1,0570
76	1,0747	1,0699	98	1,0604	1,0549
77	1,0748	1,0700	99	1,0580	1,0525
78	1,0748	1,0700	100	1,0553	1,0497
79	1,0748	1,0700			

VI. Tabelle

über das specifische Gewicht wässeriger Weinsäurelösung und wässeriger Citronensäurelösung bei verschiedenem Gehalte an krystallisirter Säure, von Gerlach*).

Procentgehalt in 100 Gewichtsthln. der Lösung	Krystallisirte Weinsäure. Specif. Gew. bei 15° C.	Krystallisirte Citronensäure. Specif. Gew. bei 15° C.	Procentgehalt in 100 Gewichtsthln. der Lösung	Krystallisirte Weinsäure. Specif. Gew. bei 15° C.	Krystallisirte Citronens. Specif. Gew. bei 15° C.
1	1,0045	1,0037	34	1,1726	1,1422
2	1,0090	1,0074	35	1,1781	1,1467
3	1,0136	1,0111	36	1,1840	1,1515
4	1,0179	1,0149	37	1,1900	1,1564
5	1,0224	1,0186	38	1,1959	1,1612
6	1,0273	1,0227	39	1,2019	1,1661
7	1,0322	1,0268	40	1,2078	1,1709
8	1,0371	1,0309	41	1,2138	1,1756
9	1,0420	1,0350	42	1,2198	1,1814
10	1,0469	1,0392	43	1,2259	1,1851
11	1,0517	1,0431	44	1,2317	1,1899
12	1,0565	1,0470	45	1,2377	1,1947
13	1,0613	1,0509	46	1,2441	1,1998
14	1,0661	1,0549	47	1,2504	1,2050
15	1,0709	1,0588	48	1,2568	1,2103
16	1,0761	1,0632	49	1,2632	1,2153
17	1,0813	1,0675	50	1,2696	1,2204
18	1,0865	1,0718	51	1,2762	1,2257
19	1,0917	1,0762	52	1,2828	1,2307
20	1,0969	1,0805	53	1,2894	1,2359
21	1,1020	1,0848	54	1,2961	1,2410
22	1,1072	1,0889	55	1,3027	1,2462
23	1,1124	1,0930	56	1,3093	1,2514
24	1,1175	1,0972	57	1,3159	1,2572
25	1,1227	1,1014	58		1,2627
26	1,1282	1,1060	59		1,2683
27	1,1338	1,1106	60		1,2738
28	1,1393	1,1152	61		1,2794
29	1,1449	1,1198	62		1,2849
30	1,1505	1,1244	63		1,2904
31	1,1560	1,1288	64		1,2960
32	1,1615	1,1333	65		1,3015
33	1,1670	1,1378	66		1,3071

In allen den Fällen, in welchen die Bestimmung des specifischen Gewichtes zur Ermittelung des Säuregehaltes einer wässerigen Säurelösung nicht zum Ziele führt, oder in denen es auf besondere Genauigkeit ankommt, wählt man eine der folgenden Verfahrungsweisen, und zwar gewöhnlich die erstere.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 295.

B. Ermittelung durch Sättigung der freien Säure mit einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalte unter Anwendung eines Farbstoffes als Indicator *).

§. 215.

Um diese Methode anzuwenden, bedarf man:

1. einer Säurelösung von bekanntem Gehalt,
2. einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Wirkungswerth.

I. Darstellung der Lösungen.

1. Den Säuren gibt man eine derartige Verdünnung, dass 1000 CC., gemessen bei 17,5° C. = 14° R., genau die Aequivalentzahl der Säure (H = 1) in Grammen enthalten, also 40 Schwefelsäure, 36,46 Salzsäure, 36 Oxalsäure etc. — Säuren von diesem Gehalte nennen wir Normalsäuren; gleiche Volumina derselben haben den Alkalien gegenüber gleichen Wirkungswerth. In der Regel bedient man sich der Normalschwefelsäure, der Normalsalzsäure oder auch, nach Mohr's Vorschlag, der Normaloxalsäure. —

2. Als Alkalilösung benutzt man eine Natronlauge, von der 1 Volumen genau hinreicht 1 Volumen Normalsäure zu neutralisiren und zwar so, dass beim Mischen beider der letzte Tropfen der Natronlauge die durch Lackmus schwach rothe Lösung blau färbt. Eine Natronlauge von solcher Stärke heisst Normalnatronlauge, 1000 CC. derselben sättigen 1 Aeq. einer jeden einbasischen Säure (H = 1), ausgedrückt in Grammen.

Zur Darstellung der Normalsäuren kann man sich verschiedener Methoden bedienen, von denen die gebräuchlichste (a), bei welcher als Urmaass reines wasserfreies kohlensaures Natron dient, für alle Säuren anwendbar ist, während die anderen (b) nur zur Herstellung je einer bestimmten Normalsäure dienen können. Die Art, wie man die Normalnatronlauge darstellt, wird sowohl bei a wie bei b besprochen werden.

a. Allgemeine Methode (Sättigungsmethode).

1. Erfordernisse.

Man gebraucht dazu:

α. das als Urmaass dienende reine kohlensaure Natron. Es wird dies am leichtesten aus käuflichem, möglichst reinem doppelt-kohlensaurem

*) Nicholson u. Price (Chem. Gaz. 1856, p. 30) haben die gewöhnliche Methode der Acidimetrie für ungeeignet erklärt zur Bestimmung freier Essigsäure, weil das neutrale essigsaure Natron alkalisch reagire; Otto (Annal. d. Chem. u. Pharm. 102, p. 69) hat aber gezeigt, dass der hieraus hervorgehende Fehler so unbedeutend ist, dass er getrost vernachlässigt werden kann.

Natron dargestellt. Man zerreibt dasselbe, bringt es in einen Trichter, welcher in der Spitze ein kleines Filter enthält, drückt es fest, ebnet die Oberfläche, legt eine mehrfache Lage Filtrirpapier darauf, giesst wiederholt kleine Mengen kalten destillirten Wassers auf und setzt dieses Auswaschen so lange fort, bis die ablaufende Lösung sich als ganz frei von Schwefelsäure und von Chlor erweist. Man trocknet dann das ausgewaschene Salz und erhitzt es — am besten in einer Platinschale —, um das doppelt-kohlensaure Salz in wasserfreies einfach-kohlensaures Salz überzuführen. Dieses zerreibt man dann und hebt es zum Gebrauche auf. — Vor dem Abwägen erhitzt man eine geeignete Menge im Platintiegel längere Zeit mässig und bringt das noch heisse Pulver in ein warmes, trockenes, zu verschliessendes Röhrchen, welches im Exsiccator aufbewahrt wird.

β. Alkalilösung. Als solche benutzt man Natronlauge. Für den Zweck, zu welchem sie hier dienen soll, genügt es, wenn sie — beim Prüfen mit dem Aräometer — ein specifisches Gewicht von 1,046 bis 1,048 zeigt, also im Liter etwas mehr als 1 Aeq. Natron, nämlich etwa 32 bis 34 Gramm, enthält. Will man die Anwendung des Aräometers vermeiden und ist eine annähernd richtige Probesäure zur Hand, so verdünnt man die Natronlauge auf Grundlage eines rohen Vorversuches so, dass man zur Sättigung von 20 CC. Normalsäure etwa 19 bis 19,5 CC. Lauge gebraucht. Gilt es fertige, etwas kohlensaures Natron enthaltende concentrirtere Natronlauge von Kohlensäure zu befreien, so verdünnt man dieselbe entsprechend, erhitzt sie zum Sieden, trägt etwas Kalkmilch ein, kocht, füllt nach einigem Abkühlen in einen Kolben und lässt darin absitzen. Den Kolben verschliesst man mit einem Stopfen, in dessen Durchbohrung ein Natronkalk enthaltendes Kugelröhrchen gepasst ist (siehe Bd. II, S. 255). Nach völligem Absitzen zieht man die klare Lösung mittelst eines Hebers in eine andere Flasche ab.

γ. Eine Säurelösung, welche im Liter etwas mehr als 1 Aeq. der betreffenden Säure (H = 1), ausgedrückt in Grammen, enthält, also z. B. eine wässerige Schwefelsäure, welche im Liter etwa 41 oder 42 Gramm wasserfreie Säure, eine Salzsäure, welche im Liter etwa 37 bis 39 Gramm Chlorwasserstoff enthält etc. Es genügt, wenn man die betreffende wässerige Säure mittelst des Aräometers prüft, und können folgende specifischen Gewichte bei 15° C. als geeignete Grenzwerthe betrachtet werden:

Wässerige Schwefelsäure	von	1,032 bis 1,033
„ Salzsäure	„	1,018 bis 1,019
„ Salpetersäure	„	1,037 bis 1,038

δ. Lackmustinctur. Da die Lackmustinctur oft so alkalisch ist, dass eine merkliche Menge Säure nöthig ist, um sie zu röthen, so muss man nöthigenfalls den zu bedeutenden Alkaliüberschuss durch etwas

Säure abstumpfen, so dass sie mit Wasser verdünnt eine violette Flüssigkeit liefert, die durch eine Spur Säure roth, durch ein Minimum Alkali blau wird (§. 65, 2). — In Betreff besonderer Arten von Lackmustinctur und anderer Indicatoren zur Erkennung der Neutralität vgl. Bd. II, S. 264.

Hat man die Erfordernisse beschafft, so schreitet man

2. zur genauen Bestimmung des Säuregehaltes der Säurelösung,
3. zur Verdünnung der Säure zu Normalsäure,
4. zur Verdünnung der Natronlauge zu Normalnatronlauge.

2. Genaue Bestimmung des Säuregehaltes.

α. Man füllt eine Quetschhahnbürette mit der betreffenden Säurelösung (1. *γ*), eine zweite mit der Lauge (1. *β*) bis zum Nullpunkte, lässt 20 CC. der Säure in ein etwa 100 CC. Wasser enthaltendes Becherglas ablaufen, färbt mit Lackmustinctur schwach röthlich und setzt alsdann von der Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Glaubt man den Punkt nicht ganz genau getroffen zu haben, so setzt man wieder etwas Säure zu und fügt nun neuerdings Natronlauge zu, bis der Punkt genau erreicht ist. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab. Man erfährt so, in welcher Beziehung die Natronlauge zur Säure steht. Nehmen wir z. B. an, wir hätten zu 20 CC. der Säure 19,5 CC. der Natronlauge gebraucht.

Man füllt nun die Säurebürette und die Laugenbürette aufs Neue bis zum Nullpunkt.

β. Man wägt von dem reinen und vollkommen wasserfreien kohlensauren Natron zwei Portionen ab, welche 1,0 bis 1,5 Grm. betragen mögen, bringt sie in Kochflaschen von etwa 300 CC. Inhalt und löst jede Portion in 100 bis 150 CC. Wasser.

γ. Man erwärmt eine der Lösungen des kohlensauren Natrons, färbt mit Lackmustinctur schwach blau und fügt aus der Bürette von der Säure in kleinen Portionen und unter Umschwenken zu, bis die Flüssigkeit röthlich-violett geworden. Man erhitzt nunmehr zum gelinden Sieden und erhält eine Zeit lang darin. Die Flüssigkeit wird hierbei, in dem Maasse als die freie Kohlensäure entweicht, wieder blau. Man lässt nun weitere Säure zufliessen bis deutlich gelbroth, kocht einige Minuten und fügt alsdann aus der Laugenbürette von der Natronlauge vorsichtig zu, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Sollte man den Punkt nicht genau getroffen haben, so fügt man wieder etwas Säure und dann neuerdings Lauge zu. Nach einigen Minuten liest man den Flüssigkeitsstand in beiden Büretten ab, berechnet aus der verbrauchten Lauge nach dem in 2. *α* gefundenen Verhältnisse die überschüssig zugesetzte Säure, zieht diese ab von der im Ganzen verbrauchten Säure, erhält so die, welche

zur Sättigung der abgewogenen Menge des kohlensauren Natrons gedient hat und somit auch den genauen Gehalt der darin enthaltenen Säure, denn 1 Aeq. kohlensaures Natron oder 53,04 Grm. entsprechen 1 Aeq. Säure, also 40 Grm. Schwefelsäure, 36,46 Salzsäure oder 54,04 Salpetersäure.

Ein Beispiel diene zur Erläuterung: Menge des kohlensauren Natrons 1,2 Grm. Im Ganzen verbrauchte Salzsäure 22 CC., verbrauchte Natronlauge 1,2 CC.; Verhältniss zwischen Säure und Lauge 20 : 19,5.

Da 19,5 CC. Natronlauge 20 CC. Salzsäure entsprechen, so entsprechen 1,2 CC. Lauge 1,23 Säure. Somit sind zur Sättigung des kohlensauren Natrons verbraucht 22 — 1,23 = 20,77 CC. Diese enthalten also die 1,2 Grm. kohlensaurem Natron äquivalente Menge Salzsäure, welche, berechnet nach dem Ansatze 53,04 : 36,46 = 1,2 : x, ergibt 0,80647 Grm. Sind aber in 20,77 CC. Salzsäure 0,80647 Grm., so sind in 1000 CC. 38,828 Grm. Chlorwasserstoff.

Man verfährt nun mit der zweiten Portion kohlensauren Natrons ganz in derselben Art und vergleicht, ob beide Bestimmungen dasselbe oder fast dasselbe Resultat gegeben haben, was am anschaulichsten in der Art geschieht, dass man beide Versuche auf 1 Grm. kohlensaures Natron umrechnet. Eine grössere Uebereinstimmung als auf 0,1 im Säuregehalt auf 1000 CC. berechnet kann man nicht erwarten, denn sie entspricht unter Verhältnissen, welche denen des Beispiels ähnlich sind, nur 0,05 CC. verbrauchter Säure. Bekäme man also beim ersten Versuche wie bei dem gewählten Beispiele in 1000 CC. 38,828 Grm., beim zweiten 38,928 Grm. Salzsäure, so wäre kein Grund einen dritten Versuch anzustellen. Ist aber die Differenz wesentlich grösser, zeigen somit die verbrauchten Cubikcentimeter Säure, berechnet auf 1 Grm. kohlensaures Natron, Differenzen, welche erheblich grösser sind als 0,05 CC., so muss man eine neue Portion kohlensaures Natron abwägen und zu einem dritten Versuche schreiten.

3. Verdünnung der Säure zu Normalsäure.

Hat man nach 2 den Gehalt der Säurelösung an wasserfreier Säure genau bestimmt, so muss die Lösung jetzt so verdünnt werden, dass sie Normalsäure darstellt, das heisst, dass in 1000 CC., gemessen bei 17,5° C., die Aequivalentzahl der betreffenden Säure (H = 1) in Grammen enthalten ist. Setzen wir den Fall, wir hätten — so wie im obigen Beispiel — gefunden, dass 1000 CC. der Salzsäure nach der ersten Bestimmung 38,828, nach der zweiten 38,928, im Mittel also 38,878 Grm. Chlorwasserstoff enthalten. Es müssen demnach nach dem Ansatze:

$$36,46 : 1000 = 38,878 : x \;.\; x = 1066,3$$

aus je 1000 CC. der verwendeten Salzsäurelösung durch Zusatz von destillirtem Wasser 1066,3 CC. gemacht werden. Es geschieht dies einfach und genau also: Man füllt den 1 Liter fassenden Messkolben

bis an die Marke mit der Säure, deren Temperatur auf 17,5° C. gebracht ist, giesst sie vorsichtig in die etwas grössere, zum Aufbewahren der Normalsäure bestimmte trockene Flasche, bringt dann 66,3 CC. Wasser, welche mit einer Bürette oder Pipette abgemessen worden sind, in den Kolben, schwenkt gut um, giesst in die Flasche, schüttelt, giesst nun nochmals etwa die Hälfte der Flüssigkeit in den Kolben zurück, spült um, bringt wieder in die Flasche, mischt und bewahrt auf. Vor neuem Gebrauche ist die Flasche zu schütteln, weil in der halbleeren Wasser verdunstet, welches sich an den Wandungen verdichtet und beim Ausgiessen mit der ersten Portion gemischt ausfliesst, wodurch diese schwächer, die zurückbleibende etwas stärker wird.

4. Verdünnung der Lauge zu Normallauge.

Unter Normallauge versteht man, wie oben erwähnt, eine Natronlauge, von der 1 Volumen genau hinreicht, 1 Volumen Normalsäure zu neutralisiren und zwar so, dass beim Mischen beider der letzte Tropfen der Lauge die durch Lackmus schwach rothe Lösung eben blau färbt. Von einer solchen Lauge sättigen somit 1000 CC., gemessen bei 17,5° C., 1 Aequivalent einer jeden einbasischen Säure (H = 1) ausgedrückt in Grammen.

Kann man auch aus der oben (2. α) bereits gefundenen Beziehung zwischen der noch zu starken Säure (deren Säuregehalt jetzt festgestellt ist) zu der noch zu starken Natronlauge leicht berechnen, in welchem Verhältnisse die verwendete Lauge zu verdünnen ist, so gestaltet sich die Sache doch noch einfacher, wenn man die Beziehung der Lauge zu der nun fertigen Normalsäure neuerdings durch Versuche feststellt, d. h. ermittelt, wie viel Lauge man zu 20 oder 30 CC. der Normalsäure, welche man mit etwa 100 CC. Wasser verdünnt und mit etwas Lackmustinctur schwach roth gefärbt hat, setzen muss, um eben Blaufärbung zu erreichen. Gesetzt wir hätten gefunden, dass man zu 30 CC. Normalsäure 27,4 CC. Lauge gebraucht, so müssen zu 27,4 CC. noch 30 — 27,4 = 2,6 CC., und somit zu 1000 CC. Lauge noch 94,9 CC. destillirtes Wasser gesetzt werden. Der Zusatz wird in der Art vorgenommen, wie dies bei Verdünnung der Säure zu Normalsäure (in 3) angegeben wurde.

Fig. 93.



Die Flasche, in welcher die fertige Normallauge aufbewahrt werden soll, verschliesst man — nach Mohr's Vorschlag — durch einen Stopfen,

in welchen eine kleine Kugelröhre, von der Gestalt der Chlorcalciumröhren, eingesteckt ist. Dieselbe ist mit Natronkalk gefüllt und nach aussen mit einem dünnen offenen Röhrchen versehen (Fig. 93). — Ausser der Normal-Natronlauge kann man sich erforderlichenfalls noch eine 5 Mal und eine 10 Mal so verdünnte darstellen. Diese Verdünnungen geschehen am besten in der Art, dass man — um z. B. die letzte zu erhalten — in einen Messkolben, der genau 500 CC. fasst, 50 CC. der Normal-Natronlauge, die mittelst einer Pipette abgemessen worden sind, bringt, dann den Kolben, unter jeweiligem Umschwenken, genau bis an die Marke mit Wasser füllt und nunmehr durch Schütteln innig mischt.

b. Besondere Methoden zur Herstellung von Normalsäuren und Normallauge.

1. Darstellung von Normal-Schwefelsäure.

Man geht aus von einer unter Anwendung des Aräometers herzustellenden wässerigen Schwefelsäure von 1,032 bis 1,033 specif. Gewicht, misst (am besten mittelst der Quetschhahnbürette) 2 Mal je 20 CC. davon genau ab und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum (§. 132. I. 1.). Stimmen beide Versuche gut überein, so nimmt man das Mittel und verdünnt danach die Schwefelsäure so, dass 1000 CC. genau 40 Grm. wasserfreie Schwefelsäure enthalten. Setzen wir den Fall, wir hätten gefunden, dass 20 CC. 0,840 Schwefelsäure enthalten, so enthalten 1000 CC. 42 Gramm. Es müssen demnach nach dem Ansatz 40 : 1000 = 42 : x aus je 1000 CC. unserer Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser 1050 CC. gemacht werden.

Die Art, wie die Verdünnung am besten zu bewerkstelligen ist, habe ich bereits oben (Bd. II, S. 254 u. 255) angegeben.

2. Darstellung von Normal-Salzsäure.

Man stellt zunächst eine wässerige Salzsäure von 1,018 bis 1,019 specif. Gewicht her (welche beim Verdampfen in einer Platin- oder Porzellanschale keinen Rückstand hinterlassen darf), misst (am besten mit der Quetschhahnbürette) 2 Mal je 20 CC. derselben genau ab und bestimmt darin den Gehalt an Salzsäure, indem man die verdünnte und mit Salpetersäure versetzte Lösung derselben mit Silberlösung fällt und das Chlorsilber wägt (§. 141. I. a.). Stimmen die beiden Versuche genügend überein, so nimmt man das Mittel beider und berechnet daraus, wieviel Wasser man zu 1000 CC. der noch etwas zu starken Salzsäure setzen muss, um ihr die Normalstärke zu geben. Gesetzt, wir hätten gefunden, dass 20 CC. 0,780 Grm. HCl enthalten, so enthalten 1000 CC. 39,0 Grm., folglich müssen wir — nach dem Ansatze 36,46 : 1000 = 39,0 : x . x = 1069,7, — 1000 CC. der zu starken Säure mit 69,7 CC. Wasser zu 1069,7 CC. verdünnen. Das Vermischen und Aufbewahren geschieht in der Bd. II, S. 254 u. 255 besprochenen Art.

3. Darstellung der Normal-Oxalsäure.

Bedingung zu ihrer Herstellung ist eine vollkommen reine, von saurem oxalsaurem Kali, oxalsaurem Kalk, Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen etc. freie Oxalsäure. Die Methode, welche Mohr zur Darstellung einer solchen empfiehlt, ist Bd. I, S. 131 mitgetheilt. Reischauer*), welcher nach der Mohr'schen Vorschrift zwar eine kaliärmere, aber keine vollkommen reine Oxalsäure erhielt, räth dieselbe selbst — durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkemehl — darzustellen. Habedanck**) lässt käufliche Oxalsäure in möglichst wenig absolutem Alkohol heiss lösen. Die aus der vom zurückbleibenden oxalsauren Kalk und sauren oxalsauren Kali abfiltrirten Lösung nach einigen Stunden auskrystallisirte Oxalsäure (die Mutterlauge kann zum Lösen neuer Mengen käuflicher Säure dienen) lässt man gut abtropfen, löst sie dann bei Siedehitze in destillirtem Wasser und lässt sie auskrystallisiren. F. Stolba***) löst käufliche Oxalsäure in 10- bis 15procentiger siedender Salzsäure, filtrirt, lässt die heisse Lösung unter stetem Umrühren rasch erkalten, entfernt die Mutterlauge von dem Krystallpulver durch Absaugen, wäscht so lange mit kleinen Mengen kalten Wassers, bis das ablaufende nur noch sehr geringe Mengen von Salzsäure enthält, löst in siedendem Wasser und lässt wiederum unter Umrühren erkalten.

Die Art, auf welche die krystallisirte Oxalsäure auf ihre Reinheit geprüft und richtig getrocknet wird, um ihr die Formel $HO, C_2O_3 + 2 aq.$ und somit das Aequivalent 63 zu geben, ist §. 65. 1. angegeben. Ich bemerke, dass man auch zu prüfen hat, ob die Lösung frei von Schwefelsäure und Sulfaten ist, ob also ihre mit Salzsäure angesäuerte Lösung bei Zusatz von Chlorbaryum klar bleibt †).

Man wendet die Oxalsäure in der Regel mit ihrem Krystallwasser, somit als $HO, C_2O_3 + 2 aq.$, an. Man kann sie aber auch nach O. L. Erdmann's Vorschlag bei 100° C. bis zu constantem Gewichte trocknen und hierdurch in von Krystallwasser freies Hydrat (HO, C_2O_3) überführen. Im ersten Falle wägt man genau 63, im letzten 45 Grm. ab, schüttet sie in einen Literkolben, fügt Wasser zu, löst durch Umschütteln, verdünnt die auf 17,5° C. gebrachte Flüssigkeit genau bis zur Marke, schüttelt um und bewahrt die Lösung gegen directes Sonnenlicht geschützt ††) auf. Vor jedesmaligem Gebrauche ist die Flasche aus dem zuvor angegebenen Grunde umzuschütteln.

Ich bemerke, dass sich nur concentrirtere Oxalsäurelösungen, also auch Normaloxalsäure, in angegebener Art aufbewahren lassen, ohne

*) Dingler's polyt. Journ. 167. 47, — Zeitschr. f. analyt. Chemie 2. 426.

**) Zeitschr. f. analyt. Chemie 11. 282.

***) Daselbst 13. 50.

†) Vergl. O. Binder, Zeitschr. f. analyt. Chemie 16. 334.

††) Wittstein, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1. 496.

Zersetzung zu erleiden; verdünntere dagegen, also z. B. $^1/_{10}$ Normallösung, erleiden Veränderung, indem die Oxalsäure allmählich zersetzt wird (G. Bizio *). Nach Neubauer **) geht die Zersetzung unter Pilzvegetationen von Statten, kann aber vollständig verhindert werden, wenn man die fertige $^1/_{10}$ Normal-Oxalsäurelösung in fest verschlossenen Gläsern etwa eine halbe Stunde lang im Wasserbade auf 60 bis 70° C. erwärmt.

4. Darstellung von Normallauge.

Hat man nach einer der in b. angegebenen Methoden eine Normalsäure dargestellt, so muss man vor ihrer Anwendung nun noch Normallauge bereiten. Man geht dabei wieder von einer kohlensäurefreien Natronlauge von 1,046 bis 1,048 specif. Gew. aus, ermittelt ihre Beziehung zu der vorhandenen Normalsäure und verdünnt sie daraufhin entsprechend, genau in der Weise, welche Bd. II, S. 255 angegeben ist.

II. Prüfung der fertigen Probesäure und Probelauge auf ihre Richtigkeit.

Obgleich die nach angegebener Art bereiteten Probesäuren sowie die Probelauge richtig sein müssen, wenn man genau gearbeitet hat, so gewährt es doch eine grosse Beruhigung, wenn man sich vor ihrer Anwendung von ihrer Richtigkeit überzeugt. Man beginnt damit, durch einen neuen Versuch festzustellen, dass zur Sättigung eines Volums Probesäure wirklich ein Volum Probelauge erforderlich ist, sofern dies nicht kurz vorher geschehen ist. Sodann wägt man zwei Portionen — von 1 bis 1,5 Grm. — chemisch reines, durch gelindes Glühen vollkommen entwässertes kohlensaures Natron ab und verfährt, wie es Bd. II, S. 253. γ. angegeben. Berechnet man nun nach dem Ansatze:

1000 : 53,04 (Aeq. des NaO, CO_2) = die verbrauchten CC. Säure : x

die der verwandten Säure entsprechende Menge kohlensaures Natron, so muss dieselbe mit der abgewogenen übereinstimmen. Differenzen von 1 bis 3 Milligramm liegen in den zulässigen Fehlergrenzen. — Dem ersten Versuche lässt man zweckmässig den zweiten folgen.

Statt des kohlensauren Natrons kann man sich zur Prüfung der Normalsalzsäure (sowie der Normalsalpetersäure) auch sehr gut reinen Kalkspathes bedienen. Man zerreibt denselben, trocknet ihn bei 100° C. und wägt zwei Mal 1 bis 1,5 Grm. ab. Man lässt nun zu der Probe, welche man mit etwas Wasser übergossen hat, aus der bis zum Nullpunkt gefüllten Bürette nach und nach Salzsäure fliessen, bis der Kalkspath sich vollständig gelöst hat. Man kann die Lösung durch gelindes Erwärmen unterstützen, jede stärkere Erhitzung aber ist jetzt noch zu

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie 9. 392.
**) Daselbst 9. 392.

vermeiden, da sonst aus der — Salzsäure in nicht ganz geringem Ueberschusse enthaltenden — Flüssigkeit Chlorwasserstoff entweichen könnte. Nach beendigter Lösung fügt man etwas Lackmustinctur zu, so dass die Flüssigkeit schwach roth erscheint, und lässt aus der bis zum Nullpunkte gefüllten Bürette Natronlauge zufliessen, bis die Flüssigkeit nur noch einen ganz geringen Ueberschuss an freier Säure enthält. Jetzt treibt man die Kohlensäure durch ein mehrere Minuten fortzusetzendes gelindes Sieden aus und fügt schiesslich noch Natronlauge zu, bis eben blau. Nachdem die Natronlauge von der Säure abgezogen, schreitet man zur Berechnung nach eben beschriebener Art.

III. Ausführung der Untersuchung bei Bestimmung freier Säuren.

a. Gewöhnliches Verfahren.

Da 1000 CC. von der Normal-Natronlauge einem Aequivalentgewicht einer jeden einbasischen Säure, ausgedrückt in Grammen, — von der Fünftellösung $^1/_5$ Aeq., von der Zehntellösung $^1/_{10}$ Aeq. entsprechen, so ist in Betreff der Ausführung kaum mehr etwas hinzuzufügen, indem es sich von selbst versteht, dass man je nach der Menge der abzustumpfenden Säure bald die eine, bald die andere der alkalischen Flüssigkeiten wählt, so zwar, dass man zur Sättigung der abgewogenen oder abgemessenen sauren Flüssigkeit etwa 15 bis 30 CC. der betreffenden Natronlauge gebraucht. Dieselbe wird zuletzt sehr vorsichtig zugesetzt, bis die durch Lackmustinctur schwach roth gefärbte Flüssigkeit eben blau geworden ist.

Bei wissenschaftlichen Untersuchungen empfehle ich das genaue Abwägen unbestimmter Mengen der sauren Flüssigkeit, da dies auf den chemischen Wagen weit besser geschehen kann, und weil man dabei eine kleine Rechnung nicht zu scheuen braucht. Gesetzt z. B., man habe 4,5 Grm. einer wässerigen Essigsäure abgewogen und zu deren Sättigung 25 CC. Normal-Natronlösung verbraucht, wie viel Procente Essigsäurehydrat sind in der geprüften Essigsäure enthalten. Die Gleichung

$$1000 : 60 \text{ (Aeq. von } C_4H_4O_4) = 25 : x \,.\, x = 1{,}5$$

gibt an, dass in der abgewogenen Essigsäure 1,5 Grm. Hydrat enthalten sind, und die weitere

$$4{,}5 : 1{,}5 = 100 : x \,.\, x = 33{,}33\ldots$$

liefert die Procente. — Statt dieser beiden Ansätze kann man auch den folgenden machen.

Zu 4,5 Grm. Essigsäure sind 25 CC. Natronlauge verbraucht worden, wie viel würden verbraucht worden sein, wenn man 6 Grm. (das ist das Gewicht von $^1/_{10}$ Aeq. Essigsäurehydrat) abgewogen hätte. $x = 33{,}33$. Man erkennt, dass in diesem Falle die als x gefundenen Cubikcentimeter unmittelbar die Procente des Essigsäurehydrates angeben und zwar ein-

fach deshalb, weil 100 CC. Normal-Natronlauge $^1/_{10}$ Aeq. reinem, d. h. hundertprocentigem Essigsäurehydrat entsprechen.

Bei technischen Untersuchungen ist es bequemer, wenn man ohne weitere Rechnung aus den verbrauchten ganzen oder halben Cubikcentimetern der Normal-Natronlauge ohne alle Rechnung den Procentgehalt der untersuchten Säuren ersehen kann. Um dies zu erreichen, wägt man einfach — wenn die ganzen Cubikcentimeter den Procenten entsprechen sollen — die Zehnteläquivalente (H = 1), wenn dagegen die halben Cubikcentimeter den Procenten entsprechen sollen, die Zwanzigsteläquivalente, ausgedrückt in Grammen, ab. Je nachdem man die Gehalte an wasserfreien Säuren oder Säurehydraten finden will, hat man natürlicherweise die Aequivalente jener oder dieser zu nehmen.

Die Mengen, um die es sich somit bei den gewöhnlicheren Säuren handelt, sind folgende:

	$^1/_{10}$ Aeq. in Grm.	$^1/_{20}$ Aeq. in Grm.
Schwefelsäure	4,0	2,00
Schwefelsäurehydrat	4,9	2,45
Salpetersäure	5,404	2,702
Salpetersäurehydrat	6,304	3,152
Salzsäure	3,646	1,823
Oxalsäure	3,6	1,80
Oxalsäure, krystallisirte	6,3	3,15
Essigsäure	5,1	2,55
Essigsäurehydrat	6,0	3,00
Weinsteinsäure	6,6	3,30
Weinsteinsäurehydrat	7,5	3,75

Da aber das Abwägen bestimmter kleiner Mengen weniger genau ist, so wägt man besser die halben Aequivalente (also 20 Grm. Schwefelsäure, wenn man die wasserfreie Säure, 24,5 Schwefelsäure, wenn man das Schwefelsäurehydrat finden will, 18,23 Salzsäure etc.) ab, verdünnt in einem 500 CC. fassenden Messkolben mit Wasser (bei concentrirter Schwefelsäure würde man die Säure in den schon zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben vorsichtig einzugiessen haben), lässt wenn nöthig abkühlen, füllt genau mit Wasser voll bis zur Marke, schüttelt und nimmt jetzt mit der Pipette, je nachdem man $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Aequivalent Säure verwenden will, 100 oder 50 CC. heraus.

b. Abweichende Methoden.

1. Zuweilen zieht man es vor, anstatt Normal-Natronlauge anzufertigen, Natronlauge von einigermaassen richtiger Concentration geradezu, d. h. ohne weitere Verdünnung, anzuwenden, nachdem man ihren Wirkungswerth dadurch festgestellt hat, dass man mit derselben genau abgemessene Mengen von Normal-Schwefelsäure, Normal-Salzsäure oder

Normal-Oxalsäure gesättigt hat. Eine kleine Regel-de-tri-Rechnung ist alsdann nicht zu umgehen. Gesetzt 18,5 Natronlauge hätten entsprochen 10 CC. Normal-Schwefelsäure, d. h. $^1/_{100}$ Aeq. oder 0,4 Grm. Schwefelsäure, so entsprechen dieselben auch den $^1/_{100}$ Aeq. aller anderen Säuren, also z. B. 0,6 Essigsäurehydrat. Hat man nun zum Sättigen von 10 Grm. Essig 12 Grm. der Natronlauge gebraucht, so findet man den Gehalt desselben an Essigsäurehydrat einfach durch folgenden Ansatz:

$$18{,}5 : 0{,}6 = 12 : x \,.\, x = 0{,}389,$$

und ausgedrückt in Procenten:

$$10 : 0{,}389 = 100 : x \,.\, x = 3{,}89.$$

2. Manchmal zieht man es vor, der Lauge einen solchen Gehalt zu geben, dass die zur Neutralisation einer bestimmten Säuremenge verwandten ganzen oder halben Cubikcentimeter unmittelbar die Procente an Säure angeben. Fügt man z. B. zu 1000 CC. Normal-Natronlauge 20 CC. Wasser, so sättigen diese 1020 CC. 51 Grm. (1 Aeq.) wasserfreie Essigsäure, 1000 CC. sättigen somit 50 Grm. — Fügt man daher zu 10 Grm. Essig (statt deren in der Regel auch 10 CC. genommen werden können, da das specifische Gewicht des Essigs von dem des Wassers kaum abweicht) von der so verdünnten Lauge bis zur Sättigung, d. h. bis die mit Lackmustinctur gefärbte Flüssigkeit eben blau wird, so geben die verbrauchten Cubikcentimeter, dividirt durch 2, direct den Procentgehalt des Essigs an wasserfreier Essigsäure (Essigsäure-Anhydrid) an*).

3. Verhindert es die Färbung einer Flüssigkeit, dass man den Eintritt der Sättigung mit Hülfe von Lackmustinctur deutlich erkennen kann, so bedient man sich des gerötheten Lackmuspapieres oder des Curcumapapieres, um den Punkt genau zu treffen, d. h. man fügt von der Lauge so lange zu, bis ein eingetauchtes Streifchen des Reagenspapieres eine schwach alkalische Reaction eben erkennen lässt. Da aber hierbei eigentlich etwas mehr Lauge verbraucht wird, als wenn man die mit Lackmustinctur gefärbte Flüssigkeit bis zum Eintreten der blauen Farbe mit Lauge versetzt hätte, so kann man bei genauen Bestimmungen eine Correction anbringen. Dieselbe hat darin zu bestehen, dass man zu einer gleichen Menge Wasser sehr behutsam soviel Natronlauge setzt, bis die Flüssigkeit auf das betreffende Reagenspapier eine ebenso starke Reaction ausübt, als man sie bei dem Versuche hat eintreten lassen. Die so verbrauchte Menge Natronlauge ist von der bei dem Versuche verwandten abzuziehen.

Von diesem Verfahren macht man bei Prüfung gefärbter Weinsteine auf ihren Gehalt an saurem weinsteinsaurem Kali Gebrauch. Wägt man $^1/_{10}$ Aeq., d. h. 18,813 Grm. ab, so geben die verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge die Procente an saurem weinsteinsaurem Kali direct an; da aber diese Menge zu gross ist, so kann man $^1/_4$ der-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 253.

selben, nämlich 4,703 Grm., abwägen und die verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge mit 4 multipliciren. Bei der Weinsteinanalyse fällt ins Gewicht, dass bei dem hohen Aequivalent des Weinsteins schon eine kleine Differenz in der verbrauchten Natronlauge einen erheblichen Einfluss auf das Resultat ausübt. Braucht man z. B. zu 4,703 Grm. bei einem Versuche 21,7, bei einem zweiten 21,6 CC. Natronlauge, so folgt aus jenem ein Procentgehalt von $21{,}7 \times 4 = 86{,}8$, aus diesem von $21{,}6 \times 4 = 86{,}4$.

Das Weinsteinpulver sei sehr fein. Man erhitzt unter Umrühren mit Wasser, und fügt unter fortgesetztem Erhitzen Natronlauge zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Streifen Curcumapapier eben einen bräunlichen oder auf einem Streifen gerötheten Lackmuspapiers eben einen blauen Fleck gibt. Beim zweiten Versuch kann man fast die ganze beim ersten gebrauchte Menge Natronlauge auf einmal zusetzen, dann nach genügend langem Erhitzen tropfenweise weitere bis zur Endreaction. Nach meinen Versuchen ist es nicht zulässig, Natronlauge im Ueberschuss zuzusetzen, zu erhitzen, Normalsäure zuzusetzen und dann wieder Natronlauge bis zum Ende. Man erhält so, nach Abziehen der Normalsäure von der Natronlauge eine zu grosse Zahl für Natronlauge, also ein zu hohes Resultat, da die Farbstoffe Natronlauge in Anspruch nehmen. Bei genauen Analysen darf die oben erwähnte Correction nicht unterlassen werden. Dass diese Methode der Weinsteinanalyse nur dann zulässig ist, wenn in dem zu prüfenden Weinstein keine anderen sauer reagirenden Substanzen als saures weinsteinsaures Kali vorhanden, versteht sich leicht *).

4. Die Titrirung freier (dreibasischer) Phosphorsäure mit Normalalkali gelingt nicht, weil das alkalisch reagirende sogenannte neutrale Natronsalz ($2\,NaO, HO, PO_5$) und das sauer reagirende saure Salz ($NaO, 2\,HO, PO_5$) keine Ausgleichung auf einander ausüben, weshalb die saure Reaction des einen Salzes sich neben der alkalischen des anderen geltend macht. Sättigt man Phosphorsäure mit Natronlauge, so tritt in der That bei einem gewissen Zusatze ein Zustand ein, in welchem die Flüssigkeit rothes Lackmuspapier bläut und blaues röthet. Dieser Zustand, welcher an manchen Harnen schon lange beobachtet worden ist, wurde von Bamberger **) amphoter genannt. Auch die Milch zeigt eine solche (Soxhlet ***). Will man daher die Phosphorsäure im freien Zustande acidimetrisch bestimmen, oder feststellen, wieviel Basis derselben bis zur Bildung des basischen Salzes (z. B. $3\,NaO, PO_5$) noch fehlt, so muss man die Bildung löslicher phosphorsaurer Alkalien verhindern, d. h. die Phosphorsäure aus der Flüssigkeit entfernen und zwar in einer

*) Vergl. A. Scheurer-Kestner, Compt. rend. 86. 1024, — Chem. Centralbl. 1878, S. 423.

**) Würzburger medicin. Zeitschr. 1861. 93.

***) Journ. f. prakt. Chemie. N. F. 6. 16.

Verbindung von bekannter Zusammensetzung. Maly *) hat auf dieses Princip eine acidimetrische Methode zur Bestimmung der freien oder an Alkalien gebundenen Phosphorsäure gegründet, welche ziemlich befriedigende Resultate gibt. Die Fällung der Phosphorsäure geschieht dabei als $3 BaO, PO_5$. Das Verfahren ist folgendes: Man misst die (nicht zu concentrirte) Lösung der freien Phosphorsäure, beziehungsweise des neutralen oder sauren Alkaliphosphates, in einen Kolben ab, lässt eine abgemessene Menge $^1/_2$ oder $^1/_4$ Normal-Natronlauge zufliessen, welche mehr als genügend ist, um alle Phosphorsäure in basisches Salz überzuführen, färbt mit dem Indicator, fügt eine beliebige aber genügende Menge Chlorbaryum hinzu, erhitzt und titrirt nun mit $^1/_2$ oder $^1/_4$ Normalsäure bis eben sauer. Die Flüssigkeit muss dabei heiss gehalten werden.

Der in der Flüssigkeit schwimmende phosphorsaure Baryt stört die Titrirung nicht; als Indicator ist Corallin (s. unten 6. cc.) besonders zu empfehlen. Ein Tropfen einer mässig concentrirten Lösung genügt, die Flüssigkeit sammt dem Niederschlag stark rosenroth zu färben. Man setzt Säure zu bis die Masse weiss wie Milch erscheint, kocht und vernichtet dann die dabei wieder auftretende Rosafarbe nochmals durch ein paar Tropfen Säure. Die Neutralisation ist eingetreten, wenn bei einige Minuten langem Kochen die Mischung milchweiss, höchstens mit einem Stich ins Gelbe, erscheint. Man zieht nun die verbrauchte Säure von der zugesetzten Natronlauge ab. Die übrigbleibenden Cubikcentimeter Natronlauge repräsentiren die Menge Alkali, welche der Phosphorsäure oder dem Phosphate noch fehlten zur Bildung von basischem Salz ($3 NaO, PO_5$).

5. Für alle gewöhnlichen Sättigungsanalysen reicht die nach Bd. I, S. 132 aus gutem Lackmus bereitete Lackmustinctur vollkommen aus. Für besonders feine Untersuchungen wird von verschiedenen Seiten eine aus gereinigtem Lackmus oder eine auf andere Art bereitete Lackmustinctur empfohlen. — Berthelot und A. de Fleurieu **) setzen zu concentrirter wässeriger Lackmustinctur reine verdünnte Schwefelsäure bis zur entschieden sauren Reaction, entfernen die Kohlensäure durch Aufkochen, fügen Barytwasser bis zur alkalischen Reaction zu, leiten ein wenig Kohlensäure ein, kochen nochmals auf, filtriren und versetzen das Filtrat mit $^1/_{10}$ seines Volums Alkohol. — Wartha ***), welcher darauf aufmerksam macht, dass der Lackmus oft Indigo enthält, empfiehlt zur Darstellung des reinen Lackmusfarbstoffes die folgende Methode: Schüttele den käuflichen Lackmus mit gewöhnlichem Weingeist und entferne die trübe, blauviolette Flüssigkeit; übergiesse die so behandelten Lackmuswürfel mit destillirtem Wasser, lasse 24 bis 48 Stunden stehen, giesse die tief gefärbte Flüssigkeit ab, dampfe sie auf dem Wasserbade ein, über-

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie 15. 417.

**) Zeitschr. f. analyt. Chemie 5. 100.

***) Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch. 9. 217, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 322.

giesse den Rückstand wiederholt mit absolutem, etwas Essigsäure enthaltendem Alkohol und verdampfe diesen wieder. Durch diese Behandlung wird der Rückstand entwässert und spröde. Man zerreibt ihn, extrahirt das braune Pulver mit essigsäurehaltigem, absolutem Alkohol, und entfernt hierdurch eine grosse Menge eines scharlachrothen, durch Alkalien nicht blau, sondern purpurroth werdenden Farbstoffes. Der in absolutem Alkohol unlösliche braunrothe Farbstoff wird in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und schliesslich durch wiederholtes Befeuchten mit absolutem Alkohol und Verdampfen desselben alle Essigsäure entfernt. Der Rückstand in Wasser gelöst liefert die sehr empfindliche Lackmustinctur. — Fr. Mohr *) erschöpft den Lackmus mit heissem destillirtem Wasser, verdampft die filtrirte Lösung, übersättigt sie mit Essigsäure (wobei sich Kohlensäure entwickelt), verdampft weiter bis zur Consistenz eines dicken Extractes, bringt die Masse in eine Flasche und übergiesst sie mit einer grösseren Menge 90procentigen Weingeistes. Der blaue Farbstoff wird gefällt, ein rother und essigsaures Kali lösen sich. Man filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, löst den zurückbleibenden Farbstoff in warmem Wasser und filtrirt.

6. Statt der Lackmustinctur kann man sich auch verschiedener anderer Farbstoffe bedienen, um beim Sättigen einer Säure das erste Vorwalten des Alkalis zu entdecken. Im Grossen und Ganzen gebe ich dem Lackmusfarbstoff allen anderen Indicatoren gegenüber den Vorzug, wenn ich auch gern zugestehe, dass in einzelnen Fällen andere Indicatoren Vortheile bieten. Bei der Wahl derselben kommt in Betracht, dass das Unterscheidungsvermögen der Menschen für Farben verschieden ist, und manche Augen geeigneter sind diese, andere jene Farbenunterschiede zu erkennen. Weiterhin ist die Beleuchtung von Einfluss, und Indicatoren, welche bei Tageslicht Vorzüge nicht bieten, können daher solche bei Gas- oder Lampenlicht gewähren. Rechnet man hinzu, dass Jeder, welcher einen neuen Indicator gefunden, an diesem sein besonderes Vergnügen hat und dass auch die Gewohnheit einen grossen Einfluss ausübt, so versteht man, wie die Indicatoren-Literatur allmählich eine grosse Ausdehnung gewinnen konnte. Ich vermag natürlich im Folgenden von den vielen in Vorschlag gekommenen anderweitigen Indicatoren nur die wesentlichsten anzuführen.

aa. Cochenilletinctur **). Dieselbe ist von C. Luckow ***) zu acidimetrischen und alkalimetrischen Zwecken empfohlen worden. Sie hat

---

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode 5. Aufl. S. 724.

**) Die Bereitung der Tinctur ist folgende: Man digerirt etwa 3 Grm. gepulverte gute Cochenille mit $^1/_4$ Liter einer Mischung aus 3 bis 4 Vol. destillirtem Wasser und 1 Vol. Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur, unter häufigem Umschütteln und filtrirt alsdann die Flüssigkeit durch schwedisches Filtrirpapier. Die Tinctur hält sich in verschlossenen Flaschen sehr gut.

***) Journ. f. prakt. Chem. 84. 424, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 386.

tief rubinrothe Farbe, welche bei allmählicher Verdünnung mit reinstem destillirtem Wasser in Orange, dann in Gelborange übergeht. Bei Gaslicht erscheint letzteres fast farblos. Zusatz der geringsten Menge freien oder kohlensauren Alkalis, sowie freier oder gelöster kohlensaurer alkalischer Erden ertheilt der Flüssigkeit eine violett-carminrothe Färbung. Die Cochenilletinctur bietet Vortheile, wenn auf eine oder die andere Art bei dem Bestimmen einer freien Säure Kohlensäure ins Spiel kommt, sei es, dass die Flüssigkeit an und für sich solche enthält, sei es, dass die Natronlauge allmählich Kohlensäure angezogen hat. Während nämlich ein Kohlensäuregehalt der Flüssigkeit bei Anwendung von Lackmustinctur die Entdeckung der ersten Spur vorwaltenden Alkalis erschwert und Austreibung der Kohlensäure durch Erhitzen nothwendig macht, ist dies bei Cochenilletinctur, deren wirkender Farbstoff eine Säure, die Carminsäure, ist, nicht in gleichem Maasse der Fall. Ohne Einfluss ist die Kohlensäure jedoch keineswegs, denn versetzt man destillirtes Wasser mit Cochenilletinctur, so färbt der erste Tropfen Normal-Natronlauge violett, fügt man aber zuvor kohlensaures Wasser zu, so ist dies durchaus nicht der Fall. Ammonsalze sind ohne nachtheiligen Einfluss. Bei Anwesenheit von essigsauren Salzen, von Eisensalzen und Thonerdesalzen ist die Cochenilletinctur nicht zu verwenden. In alkalischer Lösung wird die Carminsäure unter dem Einfluss atmosphärischen Sauerstoffs zersetzt und in Folge dessen eine durch Cochenilletinctur violett gefärbte alkalische Flüssigkeit bald missfarbig, dann entfärbt.

bb. Blauholz-Extract oder Blauholz-Tinctur. Dieselben sind von Pohl*) und von Wildenstein**) empfohlen worden. Ersterer benutzt käufliches flüssiges Blauholzextract von ungefähr 1,036 specif. Gew., — Letzterer theilt zur Dartellung der Tinctur ein Stück Blauholz bester Sorte ohne Risse und Spalten mitten durch, entnimmt von den inneren Flächen mittelst eines Hobels recht feine Späne, kocht sie mit destillirtem Wasser aus und vermischt 1 Vol. der concentrirten Abkochung mit 1 bis 2 Vol. Weingeist. Die Tinctur ist gegen Lichteinwirkung geschützt aufzubewahren. Das im Handel vorkommende gemahlene *Lignum campechianum* ist zur Darstellung der Tinctur nicht zu gebrauchen, weil ihm beim Vermahlen durch Befeuchten mit kalkhaltigem Brunnenwasser die gewünschte rothe Farbe ertheilt worden ist.

Versetzt man neutrale Flüssigkeiten mit Blauholz-Extract oder -Tinctur, so nehmen sie gelbe Farbe an, welche bei Zusatz von Säuren so bleibt oder doch nur etwas lichter wird. Sättigt man diese mit einer Lauge, so gibt sich die erste Spur vorwaltenden Alkalis durch eine schön hochrothe bis purpurviolette Färbung der Flüssigkeit zu erkennen. Der Uebergang ist sehr charakteristisch und auch bei Lampenlicht scharf

*) Journ. f. prakt. Chem. 81. 59.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 9.

wahrnehmbar. Pohl empfiehlt das Blauholzextract namentlich bei Bestimmung der freien Säure in Wein (bei genügender Verdünnung auch in Rothwein) und Most. Sind Oxyde von Schwermetallen (Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinnoxyd, Antimonoxyd etc.) wenn auch nur in Spuren zugegen, so ist die Blauholztinctur nicht anwendbar.

Zu bemerken ist bei derselben insbesondere, dass sich der Farbstoff in alkalischer Lösung unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs sehr rasch oxydirt.

cc. Rosolsäure (Corallin). Man stellt dieselbe dar, indem man 1 Gewichtsthl. krystallisirter Oxalsäure, $1^1/_2$ Gewichtsthle. krystallisirten farblosen Phenols und 2 Gewichtsthle. englischer Schwefelsäure in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kolben im Oelbade 5 bis 6 Stunden lang auf 140 bis 150° C. erhitzt und die entstandene dunkle, zähflüssige Masse in viel Wasser giesst. Hierbei scheidet sich die Rosolsäure in Form einer harzigen Masse ab. Man kocht dieselbe mit Wasser, bis der Geruch nach Phenol verschwunden, und wäscht mit kaltem Wasser vollkommen aus. Das so erhaltene Product — obgleich es noch keine reine Rosolsäure ist — eignet sich doch schon vollkommen zur Darstellung des Indicators. Es wird in Weingeist gelöst und die Lösung filtrirt. Die tief rothviolette Flüssigkeit färbt Wasser röthlichgelb. Bei Zusatz eines Tröpfchens Normalsäure wird die Flüssigkeit farblos oder ganz blassgelb, bei dem geringsten Ueberschuss an Alkali schön rothviolett. Eine so gefärbte Flüssigkeit wird auch bei Zusatz kohlensauren Wassers blassgelb. Das Corallin eignet sich sehr gut als Indicator, wenn freie Säuren durch ätzende Alkalien abgestumpft werden sollen, — Anwesenheit von Kohlensäure aber wirkt störend. Die Gegenwart neutraler Ammonsalze ist ohne nachtheiligen Einfluss.

dd. Phenolphtalein. Dieser von Baeyer*) entdeckte Farbstoff ist von E. Luck**) als Indicator bei Sättigungsanalysen empfohlen worden. Man bereitet denselben, indem man 10 Theile Phenol, 5 Theile Phtalsäureanhydrid und 4 Theile concentrirte Schwefelsäure mehrere Stunden hindurch auf 120 bis 130° C. erhitzt und die rothe Masse mit Wasser auskocht. Die so erhaltene harzige Substanz verwandelt sich durch Auskochen mit Benzol in ein gelblich weisses Pulver. Der Indicator wird bereitet, indem man 1 Thl. Phenolphtalein in 30 Thln. Weingeist von 90 Vol.-Procent löst. Der zu titrirenden Flüssigkeit (80 bis 100 CC.) setzt man 1 bis höchstens 2 Tröpfchen der Lösung zu. Ist die Flüssigkeit sauer, so opalisirt sie zuerst, klärt sich aber beim Umrühren vollkommen. Wasser oder eine verdünnte Säure wird durch den Indicator nicht gefärbt, setzt man aber ein Alkali zu, so nimmt die Flüssig-

*) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. zu Berlin 4. 658. (1871.)
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16, 332.

keit durch den geringsten Ueberschuss desselben intensiv purpurrothe Farbe an. Bei Zusatz eines Tröpfchens Säure wird die Flüssigkeit wieder farblos: Die durch Alkali roth gewordene Flüssigkeit wird auch durch Kohlensäure entfärbt. Die Anwesenheit von Kohlensäure stört daher die Reaction; auch bei Anwesenheit von Ammonsalzen ist der Indicator nicht zu gebrauchen.

ee. Tropäolin. Unter diesem Namen kommen verschiedene von Dr. O. Witt (Star Works Brentford bei London) entdeckte und von diesem zu beziehende Farbstoffe in den Handel. Zwei derselben, die Nummern 00 und 000, sind von W. v. Miller*) als Indicatoren empfohlen worden. Stellt man von 00 eine 0,05 Proc. enthaltende wässerige oder eine kalt gesättigte alkoholische Lösung dar und fügt zu 50 CC. Wasser 2 CC. der wässerigen oder einige Tropfen der alkoholischen Tropäolinlösung, so erhält man eine hellgelbe Flüssigkeit, welche weder durch saure kohlensaure Salze noch durch freie Kohlensäure eine Veränderung erleidet, bei Zusatz einer verdünnten Mineralsäure (sowie einiger organischer Säuren, namentlich auch der Oxalsäure) aber gelbroth und bei grösserem Säureüberschuss roth wird. Bei Zusatz von Alkali geht dann die rothe Farbe wieder in Gelb über. Miller empfiehlt diesen Indicator namentlich deshalb, weil Kohlensäure auf den Farbenwechsel ohne Einfluss ist und weil man mit Tropäolinlösung (am besten alkoholischer) freie Säure neben Metallsalzen erkennen und bestimmen kann. Ammonsalze wirken bei Verwendung des Tropäolins 00 nicht störend.

Ebenso wie Tropäolin 00 zur Erkennung freier Säure, so kann Tropäolin 000 zur Entdeckung freier Alkalien dienen. Man setzt der zu titrirenden sauren Lösung einen Tropfen der kalt gesättigten wässerigen Lösung von 000 zu, wodurch eine kaum merkliche Gelbfärbung eintritt, welche bei Zusatz von Lauge, sobald das Alkali vorwaltet, roth wird. Der Uebergang ist deutlich und scharf. Ammonsalze üben keinen störenden Einfluss aus. Bei Anwesenheit von Kohlensäure ist 000 nicht zu gebrauchen.

Der Umstand, dass die Darstellungsweise der beiden Präparate Tropäolin 00 und 000 noch nicht bekannt ist, wird der allgemeineren Verwendung derselben hindernd im Wege stehen.

IV. Anwendung des acidimetrischen Princips zur Bestimmung gebundener Säuren.

a. Das acidimetrische Princip lässt sich häufig auch zur Bestimmung gebundener Säure anwenden, nämlich dann, wenn sich die Basis durch Natronlauge (oder auch durch kohlensaures Natron) vollständig und rein ausfällen lässt. Auf diese Art kann man z. B. die Essigsäure

*) Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch. 11. 460, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 474.

in der Eisenbeize oder im Grünspan bestimmen. Man fällt mit einer gemessenen überschüssigen Menge Normal-Natronlauge (oder einer Lösung von kohlensaurem Natron von bekanntem Gehalte), kocht, filtrirt, wäscht aus, concentrirt das Filtrat, setzt Normalsäure zu bis sauer, kocht, um die Kohlensäure auszutreiben, welche die Natronlauge beim Abdampfen aufgenommen haben kann, und titrirt die mit Lackmus gefärbte Flüssigkeit mit Natronlauge bis blau. Zieht man die verbrauchte Säure von der im Ganzen verbrauchten Natronlauge ab, so resultirt die Natronlauge, welche von der in der geprüften Substanz enthaltenen Säure (der freien wie der gebundenen) neutralisirt worden ist. Hierbei ist natürlicherweise nur dann ein brauchbares Resultat zu erwarten, wenn beim Ausfällen durch Natronlauge kein basisches Salz niedergefallen ist.

b. Enthält ein Salz eine durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Base und eine nicht flüchtige, auf Schwefelwasserstoff nicht einwirkende Säure, so leitet man (nach Walcott Gibbs*) in die siedende Lösung Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Zersetzung, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, lässt abkühlen, verdünnt auf ein ganzes oder halbes Liter und bestimmt in einem aliquoten Theil die freie Säure. Ist die Säure Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure, so setzt man weinsteinsaures Natronkali zu. Es wird hierdurch der zersetzenden Wirkung der Salpetersäure auf Schwefelwasserstoff, wie der Verflüchtigung der Säure vorgebeugt. Die Anwesenheit der Salze der Alkalien und alkalischen Erden ist ohne Einfluss, Eisenoxyd- oder Thonerdesalze aber dürfen nicht zugegen sein. Die Methode kann natürlich nur dann genaue Resultate geben, wenn die niederfallenden Schwefelmetalle rein, d. h. frei von Antheilen der vorhandenen Säure, sind.

c. Soll die Schwefelsäure im Alaun acidimetrisch bestimmt werden, so kann dies nicht in der Art geschehen, dass man zu der Lösung geradezu Normal-Natronlauge setzt bis zur Sättigung; denn bei diesem Verfahren fällt basisch schwefelsaure Thonerde nieder, und die Menge der verbrauchten Natronlauge entspricht somit nicht der vorhandenen Schwefelsäure. Fügt man aber nach E. Erlenmeyer's und Lewinstein's Vorschlage vor dem Zusatze der Natronlauge Chlorbaryum im Ueberschusse zu, so wird dieser Uebelstand beseitigt, denn aus der nun vorhandenen Lösung von Chloraluminium fällt Natronlauge reines Thonerdehydrat.

War das Thonerdesalz — wie es bei reinem Alaun der Fall — ein neutrales, und ist freie Säure nicht zugegen, so ergibt sich aus dem gefundenen Säuregehalt auch die Menge der Thonerde, denn für 3 Aeq. der Säure ist 1 Aeq. Thonerde in Rechnung zu bringen. Ob ein Thonerde-

*) Sillim. American Journ. [II] 44. 207, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 94.

salz freie Säure enthält, erkennt man nach W. Stein*) am leichtesten mit Ultramarinpapier**), welches sich bei Anwesenheit freier Säure entfärbt. Auch die zu gleichem Zwecke von Erlenmeyer und Lewinstein vorgeschlagene, frisch gefällte, sorgfältig ausgewaschene phosphorsaure Ammonmagnesia, welche — im Ueberschuss zugesetzt — durch neutrale Thonerdesalze so zersetzt wird, dass eine neutral reagirende Flüssigkeit entsteht, liefert zuverlässige Resultate. Am bequemsten aber führt Prüfung mit alkoholischer Lösung von Tropäolin 00 zum Ziel (Bd. II, S. 267).

d. In welcher Weise man in nicht wenigen Fällen das acidimetrische Princip in Verbindung mit der gewichtsanalytischen Bestimmung eines geringen Ueberschusses einer bestimmten Säure verwerthen kann, wird später bei der Analyse des essigsauren Kalkes und Bleizuckers gezeigt werden.

C. Ermittelung durch Sättigung der freien Säure mit einer alkalischen Flüssigkeit ohne Anwendung eines Farbstoffes als Indicator.

§. 216.

Anstatt freie Säure mit Natronlauge von bekanntem Wirkungswerthe zu titriren und den Punkt der Neutralität durch Lackmustinctur zu ermitteln, kann man sich auch nach Kiefer***) einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung bedienen und den Punkt der Neutralität an der Trübung erkennen, welche eintritt, sobald alle freie Säure neutralisirt ist. Die hierzu erforderliche Kupferlösung bereitet man, indem man zu einer wässerigen Kupfervitriollösung so lange Ammonflüssigkeit setzt, bis der erst entstandene Niederschlag von basischem Salze eben wieder gelöst ist. Nachdem man den Wirkungswerth dieser Lösung mittelst Normal-Schwefelsäure oder Normal-Salzsäure (nicht etwa Normal-Oxalsäure) festgestellt hat, kann man sich derselben zur Ermittelung aller stärkeren Säuren (mit Ausnahme der Oxalsäure) bedienen, vorausgesetzt, dass die Flüssigkeiten klar sind. Da der die Endreaction bedingende Niederschlag von basischem Kupfersalz in dem entstehenden Ammonsalze nicht unlöslich ist, also erst entstehen kann, wenn dies damit gesättigt ist, und

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 289.

**) Zur Bereitung desselben rührt Stein (Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 450) Ultramarin von geeigneter Beschaffenheit mit Carragheenschleim (1 Thl. Carr. mit 30 bis 40 Thln. Wasser gekocht) an und trägt es mittelst eines breiten Haarpinsels auf ungeleimtes Papier gleichförmig auf. Zweckmässig ist es, ein helleres und dunkleres Papier zu bereiten. Geeignet ist das Ultramarin dann, wenn das damit bereitete Papier durch verdünnte Schwefelsäure leicht, durch eine Lösung neutralen (durch wiederholtes Ausfällen mit Weingeist gereinigten) Alauns nicht entfärbt wird.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 93. 386.

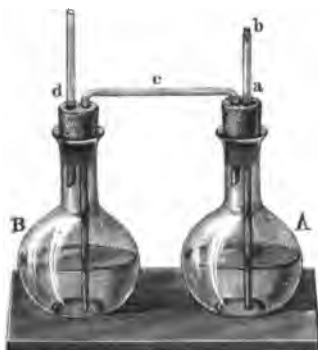
da dieser Zustand der Sättigung abhängig ist von dem Grade der Concentration, sowie davon, ob noch andere und welche andere Salze, namentlich ob Ammonsalze zugegen sind (Carey Lea*), so entbehrt die Methode wissenschaftlicher Schärfe, bleibt aber, da diese Einflüsse keine bedeutenden Unterschiede bedingen**), für technische Untersuchungen, für welche sie vorgeschlagen worden ist, vollkommen brauchbar. Von besonderem Werthe ist die Kiefer'sche Methode in den Fällen, in welchen freie Säure neben einem neutralen aber sauer reagirenden Metallsalz ermittelt werden soll, z. B. freie Schwefelsäure in Kupfervitriol- oder Zinkvitriol-Mutterlauge etc. — Es ist zweckmässig, den Wirkungswerth der ammoniakalischen Kupferlösung vor jeder Versuchsreihe neu festzustellen.

D. Ermittelung durch Wägung der durch die freie Säure aus doppelt-kohlensaurem Natron ausgetriebenen Kohlensäure.

§. 217.

Man wägt in das Kölbchen *A* (Fig. 94) eine beliebige Portion der zu prüfenden Säure, setzt, im Falle dieselbe concentrirt ist, Wasser zu, so dass die gesammte Flüssigkeit $^1/_3$ des Inhaltes von *A* einnimmt, füllt alsdann ein kleines Glasröhrchen mit doppelt-kohlensaurem Natron oder Kali (welches zwar Chlornatrium, schwefelsaures Salz etc., nicht aber einfach-kohlensaures Alkali enthalten darf, und dessen Quantität mehr als hinlänglich sein muss, die eingewogene Säure zu sättigen) unter mässigem Eindrücken fest an, hängt dasselbe an einem Faden in das Kölbchen *A*, indem man den Faden zwischen den Stopfen und den Kolbenhals einklemmt, und bringt nunmehr den Apparat (welcher im Uebrigen genau nach der Bd. I, S. 444 gegebenen Beschreibung vorgerichtet ist) auf der Wage ins Gleichgewicht. Man lässt alsdann durch Lüften des Stopfens das Röhrchen sammt dem Faden in das Kölbchen *A* hinabfallen und dreht den Stopfen in demselben Augenblicke luftdicht ein. — Alsbald beginnt eine rasche Kohlensäureentwickelung, welche eine Zeit lang gleichmässig bleibt, dann langsamer wird und endlich aufhört. Wenn dieser Punkt erreicht ist, stellt man das Kölbchen *A* in Wasser, welches so heiss ist, dass man

Fig. 94.



*) Chem. News 1861. S. 195.

**) Vergl. meine darüber angestellten Versuche in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 108.

eben noch den Finger kurze Zeit hineinhalten kann (Temperatur 50° C. bis 55° C.). Sobald die dadurch neuerdings veranlasste Kohlensäureentwickelung nachgelassen hat, öffnet man das Wachsstöpfchen *b* auf der Röhre *a* ein wenig, nimmt das Kölbchen aus dem Wasserbad und saugt alsdann mittelst eines Kautschukschlauches an *d*, bis alle noch im Apparate befindliche Kohlensäure durch Luft ersetzt ist. In Betreff der zweckmässigsten Art des Durchsaugens vergl. Bd. I, S. 445, Anmerkung. — Nach dem Erkalten stellt man den Apparat wiederum auf die Wage und legt Gewichte zu demselben, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Summe derselben ist gleich dem Quantum der entwichenen Kohlensäure. — Für je 1 Aeq. angewandter Säure erhält man 2 Aeq. Kohlensäure, z. B. $NaO, HO, 2CO_2 + HO, NO_5 = NaO, NO_5 + 2CO_2 + 2HO$. Die Resultate sind befriedigend *). Man wähle, wenn thunlich, die Quantität der Säure so, dass man 1 bis 2 Grm. Kohlensäure erhält. Die Methode verdient nur dann den Vorzug vor dem in B. beschriebenen Verfahren, wenn eine Flüssigkeit so gefärbt ist, dass man die Lackmusreaction nicht deutlich wahrnehmen kann. Anstatt die Kohlensäure aus der Gewichtsabnahme des abgebildeten Apparates zu ermitteln, kann man sie natürlich auch nach der Bd. I, S. 449 beschriebenen Methode bestimmen.

E. Nur auf einzelne Säuren bezügliche Methoden.

Gehaltsbestimmung des Eisessigs aus der Erstarrungstemperatur desselben.

Fr. Rüdorff **) empfiehlt zur Prüfung höchst concentrirter Essigsäure die Ermittelung der Erstarrungstemperatur derselben. Die nachstehende, aus seinen Resultaten hervorgegangene Tabelle belehrt über die Beziehungen der Erstarrungstemperatur zum Gehalt an Essigsäurehydrat.

---

*) Vergleiche: Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Pottasche und Soda, der Aschen, der Säuren und des Braunsteins auf Gehalt und Handelswerth, von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will. Heidelberg bei C. F. Winter, 1843.

**) Bericht der Deutsch. chem. Gesellsch. 3. 390, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 106.

100 Theile Essigsäurehydrat sind vermischt mit:	100 Theile Mischung enthalten:	Erstarrungstemperatur:
0,0 Wasser	0,0 Wasser	+ 16,70° C.
0,5 "	0,497 "	15,65 "
1,0 "	0,990 "	14,80 "
1,5 "	1,477 "	14,00 "
2,0 "	1,961 "	13,25 "
3,0 "	2,912 "	11,95 "
4,0 "	3,846 "	10,50 "
5,0 "	4,761 "	9,40 "
6,0 "	5,660 "	8,20 "
7,0 "	6,542 "	7,10 "
8,0 "	7,407 "	6,25 "
9,0 "	8,257 "	5,30 "
10,0 "	9,090 "	4,30 "
11,0 "	9,910 "	3,60 "
12,0 "	10,774 "	2,70 "
15,0 "	13,043 "	− 0,20 "
18,0 "	15,324 "	2,60 "
21,0 "	17,355 "	5,10 "
24,0 "	19,354 "	7,40 "

Bei der Bestimmung der Erstarrungstemperatur ist dafür zu sorgen, dass sich nur wenig Essigsäurehydrat ausscheidet. Dies geschieht am sichersten dadurch, dass man die Flüssigkeit etwa 1° unter die annähernd bestimmte Erstarrungstemperatur abkühlt und durch Einwerfen eines Körnchens festen Essigsäurehydrates und Umrühren mit einem empfindlichen Thermometer die Ausscheidung des Essigsäurehydrates bewirkt. Die Temperatur steigt hierbei bis zum Erstarrungspunkte der Mischung. Kleine Mengen festen Essigsäurehydrates verschafft man sich leicht, indem man eine geringe Menge Eisessig in ein Proberöhrchen bringt und mit demselben eine Mischung von kaltem Wasser mit Salmiak, salpetersaurem Ammon oder Rhodankalium umrührt.

2. Bestimmung des Gehaltes einer Substanz an freiem und kohlensaurem Alkali (Alkalimetrie).

A. Ermittelung des Kalis, Natrons, des kohlensauren Kalis und kohlensauren Natrons, sowie des Ammoniaks aus dem specifischen Gewichte ihrer Lösungen.

§. 218.

Hat man reine oder fast reine Lösungen von Kali- oder Natronhydrat, von kohlensaurem Kali oder kohlensaurem Natron, oder von Ammoniak in Wasser, so lässt sich deren Gehalt aus dem specifischen Gewichte ersehen.

I. Tabelle

über den Gehalt der Kalilauge an Kali und an Kalihydrat bei verschiedenem specif. Gewicht, nach Schiff und Tünnermann, berechnet von Gerlach*).

Gehalt in 100 Gew.-Theilen d. Lösung	Kali. Specif. Gew. bei 15° C.	Kalihydrat, KO, HO. Specif. Gew. bei 15° C.	Gehalt in 100 Gew.-Theilen d. Lösung	Kali. Specif. Gew. bei 15° C.	Kalihydrat, KO, HO. Specif. Gew. bei 15° C.
1	1,010	1,009	36	1,455	1,361
2	1,020	1,017	37	1,460	1,374
3	1,030	1,025	38	1,475	1,387
4	1,039	1,033	39	1,490	1,400
5	1,048	1,041	40	1,504	1,411
6	1,058	1,049	41	1,522	1,425
7	1,068	1,058	42	1,539	1,438
8	1,078	1,065	43	1,564	1,450
9	1,089	1,074	44	1,570	1,462
10	1,099	1,083	45	1,584	1,475
11	1,110	1,092	46	1,600	1,488
12	1,121	1,110	47	1,615	1,499
13	1,132	1,111	48	1,630	1,511
14	1,143	1,119	49	1,645	1,527
15	1,154	1,128	50	1,660	1,539
16	1,166	1,137	51	1,676	1,552
17	1,178	1,146	52	1,690	1,565
18	1,190	1,155	53	1,705	1,578
19	1,202	1,166	54	1,720	1,590
20	1,215	1,177	55	1,733	1,604
21	1,230	1,188	56	1,746	1,618
22	1,242	1,198	57	1,762	1,630
23	1,256	1,209	58	1,780	1,641
24	1,270	1,220	59	1,795	1,655
25	1,285	1,230	60	1,810	1,667
26	1,300	1,241	61		1,682
27	1,312	1,252	62		1,695
28	1,326	1,264	63		1,705
29	1,340	1,278	64		1,718
30	1,355	1,288	65		1,729
31	1,370	1,300	66		1,740
32	1,385	1,311	67		1,751
33	1,403	1,324	68		1,768
34	1,418	1,336	69		1,780
35	1,431	1,349	70		1,790

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 279.

II. Tabelle

über den Gehalt der Natronlauge an Natron und an Natronhydrat bei verschiedenem specif. Gewicht, nach Schiff, berechnet von Gerlach *).

Gehalt in 100 Gew.-Theilen d. Lösung	Natron. Specif. Gew. bei 15° C.	Natronhydrat, Na O, H O. Specif. Gew. bei 15° C.	Gehalt in 100 Gew.-Theilen d. Lösung	Natron. Specif. Gew. bei 15° C.	Natronhydrat, Na O, H O. Specif. Gew. bei 15° C.
1	1,015	1,012	36	1,500	1,395
2	1,020	1,023	37	1,515	1,405
3	1,043	1,035	38	1,530	1,415
4	1,058	1,046	39	1,543	1,426
5	1,074	1,059	40	1,558	1,437
6	1,089	1,070	41	1,570	1,447
7	1,104	1,081	42	1,583	1,456
8	1,119	1,092	43	1,597	1,468
9	1,132	1,103	44	1,610	1,478
10	1,145	1,115	45	1,623	1,488
11	1,160	1,126	46	1,637	1,499
12	1,175	1,137	47	1,650	1,508
13	1,190	1,148	48	1,663	1,519
14	1,203	1,159	49	1,678	1,529
15	1,219	1,170	50	1,690	1,540
16	1,233	1,181	51	1,705	1,550
17	1,245	1,192	52	1,719	1,560
18	1,258	1,202	53	1,731	1,570
19	1,270	1,213	54	1,745	1,580
20	1,285	1,225	55	1,760	1,591
21	1,300	1,236	56	1,770	1,601
22	1,315	1,247	57	1,785	1,611
23	1,329	1,258	58	1,800	1,622
24	1,341	1,269	59	1,815	1,633
25	1,355	1,279	60	1,830	1,643
26	1,369	1,290	61		1,654
27	1,381	1,300	62		1,664
28	1,395	1,310	63		1,674
29	1,410	1,321	64		1,684
30	1,422	1,332	65		1,695
31	1,438	1,343	66		1,705
32	1,450	1,351	67		1,715
33	1,462	1,363	68		1,726
34	1,475	1,374	69		1,737
35	1,488	1,384	70		1,748

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 279.

III. Tabelle

über den Gehalt der wässerigen Lösungen von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron an den wasserfreien Salzen bei verschiedenem specif. Gewicht, von Gerlach *).

Gehalt in 100 Gew.-Theilen d. Lösung	Kohlensaures Kali. Specif. Gew. bei 15° C.	Kohlensaures Natron. Specif. Gew. bei 15° C.	Gehalt in 100 Gew.-Theilen d. Lösung	Kohlens. Kali. Specif. Gew. bei 15° C.	Kohlensaures Natron. Specif. Gew. bei 15° C.
1	1,00914	1,01050	27	1,26787	
2	1,01829	1,02101	28	1,27893	
3	1,02743	1,03151	29	1,28999	
4	1,03658	1,04201	30	1,30105	
5	1,04572	1,05255	31	1,31261	
6	1,05513	1,06309	32	1,32417	
7	1,06454	1,07369	33	1,33573	
8	1,07396	1,08430	34	1,34729	
9	1,08337	1,09500	35	1,35885	
10	1,09278	1,10571	36	1,37082	
11	1,10258	1,11655	37	1,38279	
12	1,11238	1,12740	38	1,39476	
13	1,12219	1,13845	39	1,40673	
14	1,13199	1,14950	40	1,41870	
15	1,14179		41	1,43104	
16	1,15200		42	1,44338	
17	1,16222		43	1,44573	
18	1,17243		44	1,46807	
19	1,18265		45	1,48041	
20	1,19286		46	1,49314	
21	1,20344		47	1,50588	
22	1,21402		48	1,51861	
23	1,22459		49	1,53135	
24	1,23517		50	1,54408	
25	1,24575		51	1,55728	
26	1,25681		52	1,57048	

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 279.

IVa. Tabelle

über den Gehalt der Ammoniakflüssigkeit an Ammoniak (NH_3) bei verschiedenem specif. Gewicht, von Carius, berechnet von Gerlach *).

Gehalt in 100 Gew.-Theilen der Lösung	Ammoniak. Specif. Gew. bei 16° C.	Gehalt in 100 Gew.-Theilen der Lösung	Ammoniak. Specif. Gew. bei 16° C.	Gehalt in 100 Gew.-Theilen der Lösung	Ammoniak. Specif. Gew. bei 16° C.	Gehalt in 100 Gew.-Theilen der Lösung	Ammoniak. Specif. Gew. bei 16° C.
1	0,9959	10	0,9593	19	0,9283	28	0,9026
2	0,9915	11	0,9556	20	0,9251	29	0,9001
3	0,9873	12	0,9520	21	0,9221	30	0,8976
4	0,9831	13	0,9484	22	0,9191	31	0,8953
5	0,9790	14	0,9449	23	0,9162	32	0,8929
6	0,9749	15	0,9414	24	0,9133	33	0,8907
7	0,9709	16	0,9380	25	0,9106	34	0,8885
8	0,9670	17	0,9347	26	0,9078	35	0,8864
9	0,9631	18	0,9314	27	0,9052	36	0,8844

IVb. Tabelle

über den Gehalt der Ammoniakflüssigkeit an Ammoniak (NH_3) bei verschiedenem specif. Gewicht, von J. Otto (Temp. 16° C.), zur genaueren Beurtheilung schwächerer Ammoniakflüssigkeiten.

Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak	Specifisches Gewicht	Procente Ammoniak
0,9517	12,000	0,9607	9,625	0,9697	7,250
0,9521	11,875	0,9612	9,500	0,9702	7,125
0,9526	11,750	0,9616	9,375	0,9707	7,000
0,9531	11,625	0,9621	9,250	0,9711	6,875
0,9536	11,500	0,9626	9,125	0,9716	6,750
0,9540	11,375	0,9631	9,000	0,9721	6,625
0,9545	11,250	0,9636	8,875	0,9726	6,500
0,9550	11,125	0,9641	8,750	0,9730	6,375
0,9555	11,000	0,9645	8,625	0,9735	6,250
0,9556	10,950	0,9650	8,500	0,9740	6,125
0,9559	10,875	0,9654	8,375	0,9745	6,000
0,9564	10,750	0,9659	8,250	0,9749	5,875
0,9569	10,625	0,9664	8,125	0,9754	5,750
0,9574	10,500	0,9669	8,000	0,9759	5,625
0,9578	10,375	0,9673	7,875	0,9764	5,500
0,9583	10,250	0,9678	7,750	0,9768	5,375
0,9588	10,125	0,9683	7,625	0,9773	5,250
0,9593	10,000	0,9688	7,500	0,9778	5,125
0,9597	9,875	0,9692	7,375	0,9783	5,000
0,9602	9,750				

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 279.

B. Methoden zur Bestimmung des Gehaltes einer Substanz an freiem und kohlensaurem Alkali zusammen.

I. Maassanalytische Methoden (Sättigungsmethoden).

a. Verfahren nach Descroizilles und Gay-Lussac, etwas modificirt.

§. 219.

Das Princip dieses namentlich in den Fabriken eingeführten Verfahrens ist dasselbe, welches der in §. 215 angegebenen Methode der Acidimetrie zu Grunde liegt, nur umgekehrt, d. h. kennt man die Menge einer Säure von bekanntem Gehalte, welche erforderlich ist, um eine unbekannte Menge kaustisches oder kohlensaures Kali oder Natron zu sättigen, so lässt sich daraus mit Leichtigkeit die Menge der Alkalien berechnen.

Zur Ausführung bedarf man nur einer titrirten Flüssigkeit, der Probeschwefelsäure.

Man bereitet dieselbe gegenwärtig fast allgemein von der Stärke, dass 50 CC. 5 Grm. reines wasserfreies kohlensaures Natron sättigen.

In Betreff der Bereitung und Anwendung der Probeschwefelsäure ist Folgendes zu bemerken:

a. Man vermischt 60 Grm. (annähernd gewogen) concentrirte englische Schwefelsäure mit 500 CC., oder 120 Grm. mit 1000 CC. Wasser und lässt erkalten.

b. Man wägt 5 Grm. wasserfreies reines kohlensaures Natron genau ab, bringt es in einen Kolben, löst es in etwa 200 CC. Wasser und färbt die Lösung mit einer gemessenen Menge (etwa 1 CC.) violetter (siehe Bd. II, S. 252. δ.) Lackmustinctur*) deutlich, aber nicht zu stark blau.

NB. Diese Vorschrift gilt nur für diejenigen, welche nicht auf feinen chemischen Wagen wägen. Beim Gebrauche solcher, also im Allgemeinen in den chemischen Laboratorien, ist es weit besser, eine zwischen 4,5 und 5 Grm. betragende Menge kohlensauren Natrons im Platintiegel gelinde auszuglühen, unter dem Exsiccator erkalten zu lassen und dann den Tiegel genau zu wägen. Man schüttet jetzt den Inhalt des Tiegels in den Kolben, wägt den Tiegel zurück und erfährt so aufs Genaueste die Menge des in den Kolben gekommenen kohlensauren Natrons. Diese Methode wird von dem an die feine Wage gewöhnten Chemiker leichter und schneller ausgeführt als die andere, und gibt weit zuverlässigere

*) In Betreff anderer Indicatoren vergl. Bd. II, S. 264.

Resultate, da das Abwägen im verschlossenen Tiegel geschieht. Sollen mehrere Portionen hinter einander abgewogen werden, so bringt man das ausgeglühte Salz noch heiss in eine zu verschliessende Proberöhre, wägt, schüttet einen entsprechenden Theil aus, wägt wieder u. s. w. — In derselben Art, wie das reine kohlensaure Natron wird später auch die zu prüfende Pottasche oder Soda abgewogen.

c. Man füllt eine Bürette (am bequemsten eine 50 CC. fassende) bis an den Nullpunkt mit der erkalteten verdünnten Säure und lässt von derselben zu der Lösung des kohlensauren Natrons tröpfeln bis zur Sättigung (siehe unten). — Diesen Versuch macht man zweckmässig doppelt. — Hat man nicht genau 5 Grm. kohlensaures Natron abgewogen, so berechnet man aus dem gefundenen Resultate, wieviel Säure man zu 5 Grm. gebraucht haben würde.

d. Man verdünnt den Säurevorrath in der Art, dass genau 50 CC. 5 Grm. kohlensaures Natron sättigen. Hätte man bei den Versuchen zu 5 Grm. 45 CC. Säure gebraucht, so kommen somit zu je 45 Raumtheilen noch 5 Raumtheile Wasser. Das Verdünnen geschieht am besten nach der Bd. II, S. 254 angegebenen Weise. Ich empfehle dringend, die fertige verdünnte Säure nochmals in der zuvor beschriebenen Weise zu prüfen.

e. Die so erhaltene Probesäure wird in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor jeder neuen Versuchsreihe umgeschüttelt (Bd. II, S. 255). Sie kann zur Prüfung der Soda, Pottasche und der Aetzalkalien dienen, und gibt in der Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter den Gehalt jener an ätzendem oder kohlensaurem Alkali unmittelbar in Procenten an, wenn man von denselben eine 5 Grm. kohlensaurem Natron äquivalente Menge abwägt.

Diese Quantitäten ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

50 CC.	Probesäure	sättigen	5,000	Gr.	kohlensaures Natron,
50	„	„	2,926	„	Natron,
50	„	„	6,517	„	kohlensaures Kali,
50	„	„	4,443	„	Kali.

Nimmt man demnach von einem mit neutral reagirenden Kalisalzen gemengten kohlensauren Kali 6,517 Grm., so geben die verbrauchten halben Cubikcentimeter unmittelbar den Gehalt an die Säure sättigendem Alkali an, ausgedrückt in kohlensaurem Kali, nimmt man 4,443 Grm., ausgedrückt in wasserfreiem Aetzkali etc.

Hat man an kohlensauren oder ätzenden Alkalien arme Substanzen zu prüfen, so nimmt man ein Multiplum obiger Zahl, z. B. das Zweifache, Dreifache, Zehnfache, und dividirt die Zahl der verbrauchten halben Cubikcentimeter alsdann durch die entsprechenden Zahlen.

f. Was die Bestimmung des Sättigungspunktes anbelangt, so trifft man denselben bei kaustischen Alkalien leicht, bei kohlensauren

macht die frei werdende und die Flüssigkeit weinroth färbende Kohlensäure einige Schwierigkeit. Dieselbe lässt sich auf zwei Arten überwinden.

α. Nachdem man von der Probesäure soviel zu der kalten oder auch vorher schon erhitzten, in einem Kolben befindlichen Lösung von kohlensaurem Alkali gesetzt hat, dass die Farbe weinroth geworden ist, erhitzt man, unter häufigem Umschwenken, zum wallenden Kochen, wodurch die Farbe in dem Maasse wieder blauer wird, als die Kohlensäure entweicht. Man tröpfelt nun zu der fast kochenden Flüssigkeit weitere Probesäure hinzu, stellt zuweilen nochmals auf die Lampe und trifft so den Punkt der vollendeten Sättigung, oder richtiger der eben beginnenden Uebersättigung, welcher sich durch eine ins Gelbliche ziehende rothe Farbe der Flüssigkeit zu erkennen gibt, sehr leicht und ganz genau.

β. Auch ohne Erwärmen lässt sich der Punkt treffen, jedoch nicht ganz mit derselben Genauigkeit. Es ist hierbei nothwendig, dass der Kolben nicht zu klein sei. Man schwenkt nach jedesmaligem Eintröpfeln geschickt und tüchtig um und fährt mit dem Zusatze der Probesäure getrost fort, so lange das Roth der Flüssigkeit noch ins Violette spielt. Nähert man sich endlich dem Sättigungspunkte, so setzt man die Säure zweitropfenweise zu, macht nach jedem Zusatze mit einem eingetauchten Glasstab einen, besser nach einander zwei Flecken auf schön blaues Lackmuspapier, liest ab und schreibt die Zahl zwischen die Flecken. So fährt man fort, bis die Flecken ganz entschieden roth werden. Nun lässt man das Lackmuspapier trocken werden und betrachtet die niedrigste Zahl als die richtige, deren Flecken eben noch roth geblieben sind.

Als Regel hat man zu beachten, dass die Probesäure nach derselben Methode geprüft sein muss, nach der die Ausführung erfolgen soll. Aus diesem Grunde kann man eine nach §. 215 bereitete Normal-Schwefelsäure, Normal-Salzsäure oder Normal-Oxalsäure zum unmittelbaren und directen Titriren der Alkalien nicht anwenden.

b. Verfahren nach Fr. Mohr.

§. 220.

Anstatt die Alkalien mit einer Säure von bekanntem Wirkungswerthe direct zu titriren, kann man sie auch, wie dies Fr. Mohr*) zuerst vorgeschlagen hat, in der Art bestimmen, dass man sie anfangs mit titrirter Säure übersättigt, die Kohlensäure durch Kochen austreibt und schliesslich den Ueberschuss der zugesetzten Säure mit Natronlauge zurücktitrirt.

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 86. 129.

Dieses Verfahren liefert sehr gute Resultate und eignet sich daher namentlich auch für wissenschaftliche Bestimmungen. Es erfordert die in §. 215 genannten Flüssigkeiten, d. h. eine Normalsäure und Normal-Natronlauge. Jede dieser Flüssigkeiten befindet sich in einer besonderen Quetschhahnbürette.

Das kohlensaure Alkali oder Alkalihydrat wird in Wasser gelöst und die Lösung mit einer gemessenen Menge Lackmustinctur *) schwach blau gefärbt. Man lässt jetzt zunächst soviel Normalsäure zufliessen, dass die Farbe violett wird, kocht, lässt weitere Säure zu, bis die Farbe entschieden gelbroth ist und dann noch weitere, bis zu dem nächsten Cubikcentimeterstrich. — Das Alkali ist jetzt entschieden übersättigt; durch Kochen, Schütteln, Hineinblasen und zuletzt Aussaugen der Luft im Kolben wird die letzte Spur Kohlensäure entfernt.

Man lässt jetzt von der titrirten Natronlauge tropfenweise zufliessen, bis die Farbe eben hellblau geworden. Dieser Punkt wird leicht getroffen, wenn die Flüssigkeit frei von Kohlensäure und dabei durch Lackmus nur schwach gefärbt ist, während man im entgegengesetzten Falle den Endpunkt nicht genau erreichen kann, da die eben blau gewordene Flüssigkeit längere Zeit hindurch immer wieder violett wird.

War die Natronlauge der Normalsäure gleichwerthig, so zieht man die verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge einfach ab von den verwendeten Cubikcentimetern Normalsäure. Der Rest der letzteren ist durch das vorhandene Alkali neutralisirt worden. War dagegen die Natronlauge der Normalsäure nicht gleichwerthig, so berechnet man aus dem bekannten Verhältnisse beider, eine wie grosse Menge Säure im Ueberschuss zugefügt und schliesslich durch die zugesetzte Natronlauge neutralisirt worden ist.

Hatte man von den zu prüfenden Alkalien $^1/_{10}$ Aequivalente ($H = 1$) in Grammen abgewogen, also von mit neutralen Alkalisalzen vermischtem kohlensaurem Natron 5,304, von in ähnlicher Art verunreinigtem kohlensaurem Kali 6,913, so sind die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt jener an kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali, denn 100 CC. der Normalsäure, enthaltend $^1/_{10}$ Aeq. Säure, würden gerade hinreichen $^1/_{10}$ Aeq. reines (100procentiges) kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali zu neutralisiren. Hatte man beliebige andere Mengen von den Alkalien abgewogen, so führt eine kleine Rechnung zum Ziele.

Um die hierbei vorkommenden einfachen Rechnungen für alle Fälle klar zu machen, wähle ich den complicirtesten und setze voraus, dass die Natronlauge der Normalsäure nicht gleichwerthig sei, sondern dass 1,1 CC. Natronlauge 1 CC. Normalsäure neutralisiren, sowie dass nicht $^1/_{10}$ Aeq., sondern 2,12 Grm. unreines kohlensaures Kali abgewogen worden sind.

---

*) In Betreff anderer Indicatoren vergl. Bd. II, S. 264.

Es wurden zugefügt 26 CC. Normalsäure, zurücktitrirt 2,1 CC. Natronlauge. Der Ansatz:

$$1,1 : 1 = 2,1 : x . x = 1,91$$

belehrt uns, dass 1,91 CC. Säure im Ueberschuss vorhanden waren. 26 — 1,91 = 24,09 CC. sind somit durch das kohlensaure Kali in Anspruch genommen worden. Der Ansatz:

$$2,12 : 24,09 = 6,913 \ (^1/_{10} \text{ Aeq. } KO, CO_2) \text{ zu } x . x = 78,55$$

besagt endlich, dass das unreine kohlensaure Kali 78,55 Proc. kohlensaures Kali enthält.

II. Gewichtsanalytische Methode nach Fresenius und Will*).

§. 221.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man die Quantität des kohlensauren Alkalis aus dem Kohlensäurequantum bestimmt, welches sie enthalten. — Bedingung bei demselben ist demnach, dass das zu bestimmende Alkali als neutrales kohlensaures Salz vorhanden und dass kein anderweitiges kohlensaures Salz zugegen ist. Sind diese Bedingungen nicht von vornherein gegeben, so müssen sie auf geeignete Weise herbeigeführt werden.

Enthält die zu prüfende Substanz doppeltkohlensaures Alkali (liefert sie beim Glühen Kohlensäure), so muss dieselbe geglüht werden, bevor man ihren Kohlensäuregehalt bestimmt, — enthält sie dagegen Aetzalkali (liefert sie nach Zusatz überschüssigen Chlorbaryums ein alkalisch reagirendes Filtrat), so erhitzt man die abgewogene Menge unter Zusatz von etwa eben so viel Quarzsand, etwa $^1/_3$ gepulverten kohlensauren Ammons und so viel Wasser als die Masse einsaugen kann, bis alles Wasser ausgetrieben ist und unterwirft dann den so erhaltenen Rückstand der Kohlensäurebestimmung.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht genau nach der Bd. I, S. 444 beschriebenen Weise, sie kann aber auch nach einer anderen, z. B. nach der Bd. I, S. 449 e beschriebenen ausgeführt werden. Erstere eignet sich mehr für technische, letztere mehr für wissenschaftliche Untersuchungen.

Wägt man von einer kohlensaures Kali enthaltenden Substanz 6,285 Grm., von einer kohlensaures Natron enthaltenden 4,822 Grm. ab, so braucht man die Anzahl der gefundenen Centigramme Kohlensäure nur durch 2 zu dividiren, um ohne weitere Rechnung den Procentgehalt der geprüften Substanzen an kohlensaurem Kali, beziehungsweise kohlensaurem Natron zu finden.

*) Vergl. das Bd. II, S. 271 in der Anmerkung genannte Werkchen.

Dass diese Methode ebenso wenig wie die Sättigungsanalysen gestattet kohlensaures Kali neben kohlensaurem Natron zu bestimmen, also nur zum Ziele führen kann, wenn entweder bloss kohlensaures Kali oder bloss kohlensaures Natron (neben anderen neutralen Salzen) vorhanden, versteht sich von selbst.

Was bei der Anwendung dieses Verfahrens zur Analyse der Pottasche oder Soda speciell zu beachten, wird unten mitgetheilt werden (§. 224 und §. 229).

C. Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlensaurem vorhanden ist.

§. 222.

a. Gilt es in Gemengen von kohlensaurem Kali mit Kalihydrat oder von kohlensaurem Natron mit Natronhydrat beide zu bestimmen, so kann man die in §. 219 oder §. 220 angegebene Methode mit der in §. 221 beschriebenen verbinden, das heisst nach einer der ersteren die Gesammtmenge des kaustischen und kohlensauren Alkalis, ausgedrückt in Procenten an kohlensaurem Kali oder Natron, — nach letzterer aber — natürlich ohne vorhergehende Behandlung mit kohlensaurem Ammon — die Menge der Kohlensäure und somit des wirklich vorhandenen kohlensauren Alkalis bestimmen. Die Differenz beider Bestimmungen gibt die Menge kohlensauren Alkalis an, welcher das vorhandene kaustische entspricht. Will man das kohlensaure Natron auf wasserfreies Aetznatron berechnen, so ist es mit 0,5852, will man es auf Natronhydrat berechnen, mit 0,7549 zu multipliciren. Kohlensaures Kali liefert, mit 0,6818 multiplicirt, Kali, — mit 0,8119 multiplicirt, Kalihydrat.

b. Man ersieht leicht, dass man auch nur mit der in §. 221 angegebenen Methode den vorliegenden Zweck erreichen kann, indem man in einer abgewogenen Probe die Kohlensäure geradezu, in einer zweiten nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammon bestimmt.

c. Auch auf rein maassanalytischem Wege lässt sich der Zweck erreichen und zwar mit Hülfe derselben Grundlage, welche wir bereits oben bei Prüfung eines kohlensauren Alkalis auf Aetzalkali kennen gelernt haben.

Man wägt $^{3}/_{10}$ Aequivalente des auf Aetzkali zu prüfenden kohlensauren Alkalis, also 20,74 des Aetzkali enthaltenden kohlensauren Kalis, oder 15,912 des Aetznatron enthaltenden kohlensauren Natrons ab, löst sie in einem 300 CC. fassenden Kolben in Wasser, füllt auf bis zur Marke, schüttelt, lässt die Flüssigkeit bei Luftabschluss absitzen, und nimmt zwei Mal je 100 CC. derselben heraus. In der einen Portion bestimmt man die Gesammtmenge des kohlensauren und ätzenden Alkalis nach §. 220, und erfährt aus der Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure den Gehalt an ätzendem + kohlensaurem Alkali, ausgedrückt

in Procenten des letztern. Die andere Portion bringt man in einen 500 CC. fassenden Messkolben, fügt 200 CC. Wasser, dann so viel Chlorbaryumlösung zu, bis durch weitere kein Niederschlag mehr entsteht, giesst Wasser zu bis zur Marke, schüttelt, lässt bei Luftabschluss absitzen*), misst 250 CC. der überstehenden klaren Flüssigkeit (in der jetzt die dem Aetzalkali entsprechende Menge Aetzbaryt enthalten ist) ab, setzt etwas Lackmustinctur, dann Normalsalzsäure zu, bis sauer. Man titrirt jetzt mit Normal-Natronlauge zurück, und erfährt so die durch den Aetzbaryt in Anspruch genommene Zahl von Cubikcentimetern Normalsäure. Multiplicirt man dieselben mit 2 (denn man hatte ja nur $^1/_2$ der zweiten Portion zu dem Versuche verwendet), so ergibt sich der Procentgehalt an Aetzalkali, ausgedrückt in kohlensaurem Kali oder Natron, und zieht man diese Zahl ab von der in der ersten Portion gefundenen, so gibt die Differenz dasjenige kohlensaure Kali oder Natron an, welches als solches zugegen war. Um das vorhandene Aetzalkali im wasserfreien oder hydratischen Zustande zu erhalten, braucht man jetzt nur die gefundenen und ihm äquivalenten Mengen des kohlensauren Kalis oder Natrons mit den Zahlen zu multipliciren, welche in a. angeführt worden sind.

3. Anwendung der Alkalimetrie zur Bestimmung alkalischer Erden.

§. 223.

Ebenso wie die Alkalien lassen sich auch die alkalischen Erden mit Hülfe einer Normalsäure bestimmen, wenn sie im reinen oder kohlensauren Zustande vorhanden sind. Zur Bestimmung der Magnesia kann Normal-Schwefelsäure angewandt werden, zur Bestimmung des Baryts, Strontians und Kalks bedient man sich der Normal-Salzsäure oder auch einer mit Hülfe von Normal-Natronlauge leicht zu bereitenden Normal-Salpetersäure. Die letztere hat der Normal-Salzsäure gegenüber nur den Vorzug, dass aus einer freie Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit beim Kochen weniger leicht Säure sich verflüchtigt, als aus einer freie Salzsäure enthaltenden. Operirt man jedoch richtig, d. h. erhitzt man eine Flüssigkeit erst dann zum Sieden, wenn sie nur noch einen ganz kleinen Ueberschuss an freier Säure enthält, so ist auch bei Anwendung der Salzsäure kein Verlust zu befürchten.

Liegt eine alkalische Erde im reinen Zustande zur Gehaltsbestimmung vor, so wägt man eine bestimmte Menge ab, setzt, nach Zufügen von Wasser, aus einer Quetschhahnbürette Normal-Salzsäure oder Normal-

*) Filtriren durch ein trockenes Filter lässt das Aetzkali etwas zu niedrig finden, da das Papier Aetzbaryt zurückhält (A. Müller, Journ. f. prakt. Chem. 83. 384, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 84.).

Salpetersäure zu, bis die alkalische Erde gelöst ist und die mit etwas Lackmus gefärbte Flüssigkeit geröthet erscheint, titrirt mit Natronlauge zurück bis blau, zieht die Natronlauge von der Säure ab und setzt alsdann an: 1000 CC. entsprechen 76,5 Baryt, — 51,75 Strontian, 28 Kalk oder 20 Magnesia, wie die verbrauchten Cubikcentimeter der Säure: x Baryt, Strontian, Kalk oder Magnesia. — Sollte man den Punkt beim Rücktitriren mit Natronlauge das erste Mal etwa nicht genau getroffen haben, so lasse man nochmals 1 CC. Säure zufliessen und titrire wiederum mit Natronlauge bis blau.

Hat man mit kohlensauren alkalischen Erden zu thun, so erwärmt man die abgewogene Menge in einem Kolben mit Wasser und lässt alsdann aus der Quetschhahnbürette die Normal-Salzsäure oder Normal-Salpetersäure in kleinen Portionen zufliessen. Wenn die Substanz gelöst ist, und somit die Säure vorwaltet, fügt man erst etwas Lackmustinctur, dann Normal-Natronlauge zu, bis nur noch ein kleiner Ueberschuss, ein halber oder ganzer Cubikcentimeter etwa, freier Säure vorhanden ist, dann erhitzt man zum Kochen, schwenkt um, setzt das Kochen einige Minuten hindurch fort, um alle Kohlensäure aus der Flüssigkeit und dem Kolben auszutreiben, und titrirt schliesslich mit Natronlauge zurück, bis eben blau. — Als Anhaltspunkt zur Berechnung dient die Thatsache, dass 1000 CC. Normalsäure 98,5 Grm. kohlensaurem Baryt, — 73,75 Grm. kohlensaurem Strontian, — 50 Grm. kohlensaurem Kalk oder 42 Grm. kohlensaurer Magnesia entsprechen.

Will man alle Rechnung vermeiden, so kann man geradezu die $^1/_{10}$ oder $^1/_{20}$ Aequivalente der reinen oder kohlensauren alkalischen Erden (H = 1), ausgedrückt in Grammen, abwägen; im ersten Falle entsprechen die ganzen, im zweiten die halben Cubikcentimeter der Normalsäure den Procenten.

Will man in löslichen neutralen Salzen der alkalischen Erden die letzteren maassanalytisch bestimmen, so fällt man Baryt-, Strontian- oder Kalksalzlösungen mit kohlensaurem Ammon und Ammon, erwärmt, filtrirt, wäscht mit reinem Wasser und behandelt alsdann die Niederschläge wie oben angegeben. Magnesiasalze kann man mit Kali- oder Natronlauge fällen und das ausgewaschene Magnesiahydrat in gleicher Art behandeln, doch liefert diese Bestimmung in Folge der Löslichkeit des Magnesiahydrates ein etwas zu niedriges Resultat.

4. Die technisch wichtigsten Kaliumverbindungen.

A. Pottasche.

§. 224.

Die Pottasche, welche früher fast ausschliesslich aus Holzasche oder der Asche anderer Pflanzentheile bereitet wurde, wird jetzt in grossem Maassstabe auch in derselben Weise wie Soda nach Leblanc's Methode

durch Schmelzen von schwefelsaurem Kali mit Kohle und kohlensaurem Kalk dargestellt, und auch aus Rübenmelassen-Schlempe gewinnt man durch Abdampfen, Calciniren, Auslaugen und Eindampfen der Lauge Pottasche. — In Folge dessen können die Bestandtheile, welche in Pottasche neben kohlensaurem Kali enthalten sind, überaus mannigfaltig sein. Als in Wasser lösliche sind namentlich folgende zu beachten: schwefelsaures Kali, Chlorkalium, kohlensaures Natron (in Pottasche aus Pflanzenasche meist wenig, in nach der Leblanc'schen Methode oder aus Rübenmelassen-Schlempe bereiteter Pottasche aber meist in erheblicher Menge). In kleinerer Quantität finden sich oder können sich finden: ätzende Alkalien, kieselsaure, phosphorsaure und mangansaure Alkalien, Schwefelalkalimetalle und daraus durch Lufteinwirkung entstandene unterschwefligsaure Alkalien, ferner Cyan- und Rhodan-Alkalimetalle, unter Umständen auch Jod- und Brom-Alkalimetalle und organische Materien.

Von in Wasser unlöslichen Bestandtheilen sind namentlich folgende zu nennen: Kieselsäure, kieselsaurer, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure und kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd, Sauerstoffverbindungen des Mangans, Kupferoxyd, Thonerde, Sand und Kohle.

Ausser diesen Beimengungen enthalten die Pottaschen in der Regel noch Wasser.

Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile können natürlich erforderlichen Falles durch Behandeln mit Wasser und Filtriren leicht entfernt werden, von den in Wasser löslichen aber erschwert das in den jetzt im Handel häufig vorkommenden Pottaschesorten sich oft findende kohlensaure Natron die Analyse und Werthbestimmung derselben, welche sich eigentlich nur nach dem Gehalte an kohlensaurem (und ätzendem) Kali richtet, sehr. — Man hat daher, bevor man die quantitative Analyse einer Pottasche beginnt, vor Allem zu prüfen, ob sie eine in Betracht kommende Menge Natron enthält.

Da Pottasche sehr rasch Wasser anzieht, so kann man nur dann darauf rechnen, richtige und bei Wiederholung der Analyse übereinstimmende Resultate zu erhalten, wenn sich alle Bestimmungen auf Pottasche von dem ursprünglichen Wassergehalt beziehen. Man versehe sich daher, bevor man das die zu untersuchende Pottasche enthaltende Glas öffnet, mit 2 bis 3 ganz trockenen, mit guten Stopfen versehenen Proberöhren, fülle dieselben nach Oeffnung des Glases rasch, verstopfe sie und bewahre sie im Exsiccator auf.

I. Wasserbestimmung.

Wäge von der in einer der Proberöhren befindlichen Pottasche etwa 2 Grm. in einem Platintiegel ab, erhitze zum gelinden Glühen und bestimme die Gewichtsabnahme. Dieselbe wird als Wasser in Rechnung gebracht. — Ganz genau ist die Bestimmung in dem Falle nicht, wenn

die Pottasche freie Kieselsäure enthält, weil diese beim Erhitzen aus kohlensaurem Kali Kohlensäure austreibt. Soll in solchem Falle die Wasserbestimmung genau werden, so muss man sie nach §. 36 ausführen. — Enthält die Pottasche Kalihydrat, so wird dessen Hydratwasser durch Glühen nicht ausgetrieben.

II. Bestimmung aller anderen Bestandtheile.

a. Wäge aus einer der Proberöhren etwa 10 Grm. Pottasche ab, behandle sie in einem Becherglase mit Wasser unter mässigem Erwärmen, bis alles Lösliche gelöst ist, filtrire das ungelöst bleibende auf einem kleinen Filter ab und wasche mit heissem Wasser, bis das ablaufende Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Filtrat und Waschwasser sammelt man in einem 500 CC. haltenden Messkolben und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Das Filter mit dem unlöslichen Rückstande trocknet man, äschert ein, behandelt mit etwas kohlensaurem Ammon, verdampft, glüht gelinde und wägt. In fast allen Fällen genügt es, die so erhaltene Zahl als „in Wasser unlösliche Bestandtheile“ aufzuführen.

b. 100 CC. der Lösung behandle nach §. 220 oder auch nach §. 219. Die zur Neutralisation verbrauchte Säure entspricht dem kohlensauren Kali, ferner dem Kalihydrat, dem kohlensauren Natron und Natronhydrat, wenn solche vorhanden. Man berechnet zunächst die verbrauchte Säure auf kohlensaures Kali. Ist kieselsaures Alkali in irgend erheblicher Menge vorhanden, so muss dafür eine Correction angebracht werden. Auch phosphorsaure Alkalien, Schwefel- und Cyanalkalimetalle nehmen Säure in Anspruch. Ihre Mengen sind aber in der Regel so gering, dass dafür Correctionen nicht anzubringen sind.

c. 50 CC. übersättigt man in einem Kolben oder zu bedeckenden Becherglase vorsichtig mit Salzsäure, erhitzt um die Kohlensäure auszutreiben, verdampft in einer Porzellan- oder Platinschale zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, nimmt mit Wasser auf, filtrirt die Kieselsäure ab und bestimmt sie nach §. 140. II. a. Das Filtrat erhitzt man zum Sieden und setzt sehr vorsichtig Chlorbaryumlösung zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Die Wägung des abzufiltrirenden schwefelsauren Baryts liefert die Schwefelsäure (§. 132. 1).

d. Enthält die Pottasche bestimmbare Mengen Natron, so verwendet man die in c. vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit zur Darstellung der reinen Chloralkalimetalle und zur Bestimmung des darin enthaltenen Chlorkaliums. Man verdampft sie in dem Falle zunächst zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt den zugesetzten Barytüberschuss mit kohlensaurem Ammon aus (§. 101. 2), verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt das Ammonsalz durch gelindes Glühen, nimmt mit Wasser auf, entfernt den letzten Rest gelösten Barytes durch etwas Ammon und kohlensaures Ammon, filtrirt, verdampft in gewogener Platin-

schale, wägt die Chloralkalimetalle, bestimmt das darin enthaltene Chlorkalium als Kaliumplatinchlorid (Bd. II, S. 292) und findet das Chlornatrium und somit das in der Pottasche enthaltene Natron aus der Differenz. — Selbstverständlich kann man die Menge des Chlorkaliums und Chlornatriums in den gewogenen Chloralkalimetallen auch auf indirecte Art bestimmen (§. 152. 3), doch ist diese Methode nur dann zu empfehlen, wenn die Menge des vorhandenen Natronsalzes nicht zu gering ist.

e. In 50 CC. der Lösung bestimmt man das Chlor nach §. 141. I. a. oder b.

f. Enthält die Pottasche ätzendes Alkali (liefert ihre Lösung mit überschüssigem Chlorbaryum versetzt ein alkalisch reagirendes Filtrat), so versetzt man 200 CC. der Lösung in einem 500 CC. fassenden Messkolben mit Chlorbaryumlösung im Ueberschuss, füllt mit Wasser bis zur Marke, verstopft, schüttelt, lässt absitzen und bestimmt in 250 CC. der klaren Flüssigkeit die Alkalinität mit Normalsäure (§. 222). Die verbrauchte Menge entspricht dem in 100 CC. der Pottaschelösung enthaltenen Aetzalkali.

g. Kleinere Proben der Pottaschelösung verwendet man schliesslich zur qualitativen Prüfung auf Phosphorsäure etc. — Findet sich Phosphorsäure in grösserer Menge, wie dies dann und wann vorkommt, so muss dieselbe natürlich bestimmt werden, und da dann aus der Bestimmung der Alkalinität (nach II. b.) der Gehalt an kohlensaurem Kali nicht genau abgeleitet werden kann, so wird noch eine Bestimmung der Kohlensäure in der Pottaschelösung nothwendig. Man kann dazu die letzten 50 CC. der Lösung verwenden und die Bestimmung nach §. 139. II. d. oder e. vornehmen.

Berechnung und Zusammenstellung.

Obgleich eine Pottasche in ihrem Werthe nicht verliert oder gewinnt, wenn man die darin enthaltenen Basen und Säuren in einer oder der anderen Art zu Salzen bindet, so ist es doch sehr wünschenswerth, dass man sich in Betreff der Darstellung der Resultate über gewisse Principien einigt, weil sonst aus ganz denselben analytischen Resultaten verschiedene Chemiker ganz verschiedene Bestandtheile der Pottasche berechnen. Ich halte es für das richtigste, vorhandenes Natron — wenn Aetzkali vorhanden — zunächst an Wasser zu Natronhydrat, dann an Kieselsäure zu kieselsaurem Natron, dann an Kohlensäure zu kohlensaurem Natron zu binden. Kali ist umgekehrt zuerst an Schwefelsäure, dann — als Kalium — an Chlor, dann an Kohlensäure, Kieselsäure und eventuell an Wasser zu Kalihydrat zu binden.

Um zu der richtigen Menge des kohlensauren Kalis zu gelangen, sind — bei Abwesenheit bestimmbarer Mengen von Phosphorsäure —

von der in II. b. für kohlensaures Kali gefundenen Zahl je nach Umständen folgende Abzüge zu machen:

für 1 Aeq. Natron- oder Kalihydrat 1 Aeq. kohlensaures Kali,

für 1 Aeq. kieselsaures Natron oder Kali (NaO, SiO_2 oder KO, SiO_2) 1 Aeq. kohlensaures Kali,

für 1 Aeq. kohlensaures Natron 1 Aeq. kohlensaures Kali.

Bei Anwesenheit bestimmbarer Mengen von Phosphorsäure ist der Gehalt an kohlensauren Alkalien aus der gefundenen Kohlensäure zu berechnen.

III. Blosse Gehaltsbestimmung der Pottasche.

Unter dem Gehalte einer Pottasche versteht man eigentlich die darin enthaltene Menge kohlensauren Kalis, beziehungsweise kohlensauren Kalis und Kalihydrates, letzteres ausgedrückt in der äquivalenten Menge kohlensauren Kalis. — Enthält eine Pottasche kein Natronsalz, so eignen sich die folgenden Methoden zur Gehaltsbestimmung derselben, ist aber Natronsalz zugegen, so führt nur eine nach II. ausgeführte Analyse, wobei unter Umständen die Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure und des Aetzalkalis wegbleiben kann, zum Ziel.

1. Man wägt etwa 10 Grm. Pottasche genau ab, löst in warmem Wasser, filtrirt, wäscht den Rückstand aus, bringt Filtrat und Waschwasser auf 500 CC. und bestimmt in 100 CC. die Alkalinität nach §. 220 oder in 200 CC. nach §. 219. Aus den zur Neutralisation erforderlichen Säuremengen berechnet man den Gehalt an kohlensaurem Kali. — Es ergibt sich leicht, dass man hierbei nicht allein das kohlensaure und ätzende Alkali, sondern auch das kieselsaure und phosphorsaure Kali sowie etwa vorhandenes Schwefelkalium als kohlensaures berechnet und somit im Hinblick auf die oben gegebene Definition des Ausdruckes „Gehalt“ einen kleinen Fehler macht. Für viele Verwendungen der Pottasche kann man aber das Wort Fehler nicht gelten lassen, da z. B. bei der Darstellung von Aetzlauge aus Pottasche durch Kochen ihrer Lösung mit Kalkhydrat auch das an Kieselsäure und Phosphorsäure gebundene Kali in Aetzkali übergeht.

2. Man bestimmt in etwa 5 Grm. Pottasche die Kohlensäure nach §. 221 und berechnet daraus den Gehalt an kohlensaurem Kali. Enthält die Pottasche kohlensaure alkalische Erden, so löst man sie in Wasser, filtrirt und verfährt mit dem eingeengten Filtrate nach Angabe. — Bei Gegenwart von Aetzkali und Schwefelkalium verfährt man wie unter gleichen Umständen bei Soda (§. 229).

Dass bei Pottaschen, welche kieselsaures Kali, phosphorsaures Kali oder Schwefelkalium enthalten, die nach III. 1. und 2. erhaltenen Resultate nicht genau übereinstimmen können, ergibt sich aus dem in III. 1. Gesagten leicht.

Will man nicht bloss den Gehalt im Ganzen kennen lernen, sondern sein Urtheil in der Art vollständiger machen, dass man erfährt, ob die in der Pottasche dem kohlensauren Kali beigemischten Substanzen nur fremde Salze sind, oder ob auch Wasser den Gehalt herabstimmt, so muss die alkalimetrische Prüfung durch eine Wasserbestimmung (§. 224. I.) ergänzt werden. — Garantirte Gehalte beziehen sich stets auf die Pottasche in wasserfreiem Zustande.

B. Chlorkalium und C. Schwefelsaures Kali.

§. 225.

Aus dem Abraumsalze des Stassfurter Salzlagers und anderer Salzlager werden für die verschiedenen Zwecke der Industrie und Landwirthschaft grosse Mengen von Kalisalzen dargestellt, namentlich Chlorkalium und schwefelsaures Kali in verschiedenen Graden der Reinheit.

In diesen Salzen enthält der in Wasser lösliche Theil in der Regel folgende Basen: Kali, Natron, Magnesia und Kalk, und von Säuren Schwefelsäure und Chlorwasserstoff (d. h. Chlor in Form von Chlormetallen). In Wasser unlösliche Rückstände bestehen meist aus Sand, Thon, Eisenoxydhydrat und Magnesia. Endlich enthalten die Salze stets Wasser. Findet sich in denselben Chlormagnesium, so sind sie hygroskopisch. Bei solchen hat man sich daher zunächst gleichartige Proben zu sichern nach der bei Pottasche (Bd. II. S. 285) angegebenen Weise.

I. Wasserbestimmung.

Ueber die Art, wie die Wasserbestimmung vorzunehmen ist, entscheidet ein Vorversuch, der darin besteht, dass man in einer Glasröhre eine Probe des Salzes glüht und prüft, ob die Wasserdämpfe und das condensirte Wasser sauer reagiren oder nicht. Ersteres ist namentlich der Fall, wenn das Salz Chlormagnesium enthält. Reagiren die Dämpfe nicht sauer, so nimmt man die Wasserbestimmung einfach durch gelindes Glühen einer Probe von 1 bis 2 Grm. im Platintiegel vor, reagiren sie aber sauer, so liefert dieses Verfahren ein falsches und zwar zu hohes Resultat. Man wäge daher 1 bis 1,5 Grm. des Salzes in einem Schiffchen ab, mische es mit fein zerriebenem, ganz wasserfreiem kohlensaurem Natron, überdecke es damit, schiebe das Schiffchen in eine etwa 20 Cm. lange Glasröhre, erhitze im Strome trockner Luft und fange das entweichende Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auf (§. 36).

II. Bestimmung aller Bestandtheile.

a. Behandle eine genau abgewogene Menge von etwa 10 Grm. mit warmem Wasser, filtrire einen etwa bleibenden unlöslichen Rückstand ab und wasche ihn aus, bis Filtrat und Waschwasser 500 CC. betragen. Der

Rückstand wird getrocknet, geglüht, gewogen und eventuell seine Bestandtheile bestimmt, wobei zu bemerken, dass er möglichenfalls noch ungelöst gebliebenen schwefelsauren Kalk enthalten kann.

b. In 50 CC. der Lösung bestimme die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1. oder 2. e.

c. In 50 CC. bestimme das Chlor nach §. 141. I. a. oder b. α.

d. 100 CC. versetze zur Bestimmung des Kalks mit Chlorammonium, Ammon und oxalsaurem Ammon, und fälle aus dem Filtrat die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia (§. 154. 6. a.).

e. 50 CC. koche zur Fällung der Magnesia mit etwas Kalkmilch, filtrire, wasche aus. Das Filtrat versetze heiss mit Chlorbaryum, bis eben alle Schwefelsäure ausgefällt ist, lasse erkalten, füge Ammon und kohlensaures Ammon zu, um Kalk und Baryt zu fällen, filtrire, verdampfe, entferne die Ammonsalze durch gelindes Glühen, behandle mit etwas Wasser und fälle mit Ammon und kohlensaurem Ammon den letzten Rest Baryt und Kalk. Die reinen Chloralkalimetalle werden gewogen und darin das Kali bestimmt (§. 224. II. d.).

Berechnung.

Aus der Art wie sich aus Lösungen, welche Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Schwefelsäure und Chlorwasserstoff enthalten, beim Eindampfen die Salze abscheiden*), hat man den Schluss gezogen, dass man die Schwefelsäure zunächst an Kalk, dann an Magnesia zu binden hat. Die nicht als Sulfate vorhandenen Metalle erscheinen dann in der Zusammenstellung als Chlormetalle. In den der Hauptsache nach aus Chlorkalium bestehenden Salzgemengen werden somit aufgeführt: CaO, SO_3, — MgO, SO_3, $MgCl$, $NaCl$, KCl. Diese Darstellung ist jedenfalls bequem, weil sie alles Kalium als Chlorkalium bietet, somit in Gestalt des Salzes, welches der Waare Namen und Werth gibt. — Nicht in Uebereinstimmung mit dieser Darstellungsweise ist diejenige, welche in der Regel bei der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Kali bestehenden Salzgemengen gewählt wird. Bei diesen bindet man nämlich meist die Schwefelsäure erst an Kalk, dann an Kali und nun erst an Magnesia, so dass man folgende Salze erhält: CaO, SO_3, — KO, SO_3, — MgO, SO_3, — $MgCl$ und $NaCl$**). Für diese Art der Zusammenstellung kann man aber geltend machen, dass sich Kieserit mit Chlorkalium umsetzt zu schwefelsaurer Kali-Magnesia und Chlormagnesium. Jedenfalls bietet diese Art der Darstellung auch die Bequemlichkeit, das Kali in Form eines Salzes in die Zusammenstellung zu bringen.

III. Blosse Gehaltsbestimmung.

Häufig wird bei Kalisalzen nur eine Gehaltsbestimmung gewünscht, das heisst eine Bestimmung des Kaliums, welches man dann je nach Um-

*) Vergl. Ad. Frank in Wagner's Jahresber. d. chem. Technolog. für 1875. S. 480.

**) Vergl. a. a. O. S. 495.

ständen als Chlorkalium oder als schwefelsaures Kali zu berechnen pflegt. Da solche Gehaltsbestimmungen in den Fabriken, welche Kalisalze darstellen oder verarbeiten, ausserordentlich oft vorkommen, so hat man versucht, das Kali als saures weinsteinsaures Kali oder als überchlorsaures Kali auszufällen, als Alaun abzuscheiden etc., hat aber alle diese Methoden wieder verlassen, weil sie zu ungenaue Resultate liefern, und bestimmt jetzt das Kali, wenigstens bei Verkaufsanalysen, stets als Kaliumplatinchlorid *). Aus diesem Grunde verzichte ich darauf, jene Methoden hier zu beschreiben und führe nur in der Anmerkung **) an, wo sie sich finden.

Bei Anwendung der Platinchloridmethode kommen folgende Fragen in Betracht:

1. Muss man die Schwefelsäure ausfällen und 2) muss man Kalk und Magnesia und eventuell den zugesetzten Barytüberschuss entfernen, bevor man das Kali als Kaliumplatinchlorid abscheidet? Endlich 3. welche Methode das Kaliumplatinchlorid zu behandeln, ist die empfehlenswertheste?

Die erste Frage wird von Teschemacher und Smith ***), wenn — wie im Salpeter — nur wenig Schwefelsäure vorhanden und diese an Alkalien oder Magnesia gebunden ist, verneint, — bei der Analyse von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali aber, bei welchen stets auf die Anwesenheit schwefelsauren Kalkes und eventuell auf die Gegenwart grosser Mengen anderer Sulfate Rücksicht genommen werden muss, ist sie unbedingt zu bejahen, wie dies auch von Stohmann †) und — bei irgend grösseren Mengen von Sulfaten — von G. Krause ††) hervorgehoben wird. — Die zweite Frage ist dahin zu beantworten, dass eine Abscheidung der alkalischen Erden (nach dem in §. 225. II. angeführten Verfahren oder durch Fällung mit kohlensaurem Natron in Siedhitze [Stohmann]) nicht erforderlich ist (Stohmann, Krause, R. Fresenius und A. Souchay †††), weil sich die Doppelsalze, welche Chlorcalcium, Chlormagnesium und Chlorbaryum mit Platinchlorid bilden, in Weingeist lösen, — dass man aber, wenn man die alkalischen Erden nicht abgeschieden hat, ganz besonders vorsichtig sein muss, nur vollkommen reines Kaliumplatinchlorid zur Wägung zu bringen. — Die dritte Frage endlich beantworte ich dahin, dass das Kaliumplatinchlorid am besten in

*) Vergl. Ad. Frank, am oben angeführten Orte S. 484.

**) Mohr, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 59. — Esselens, daselbst 4. 215. — Th. Becker, Methode von Ad. Frank, daselbst 6. 257. — Bolley, daselbst 8. 505. — Fleischer, daselbst 9. 331. — E. Salkowski, daselbst 11. 474. — Schlösing, daselbst 11. 193. — Kraut, daselbst 14. 152.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 90.

†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 306.

††) Daselbst 14. 184.

†††) Daselbst 16. 63.

der von mir *) angegebenen Weise behandelt und in einer kleinen Schale, also nicht auf gewogenem Filter, zur Wägung gebracht wird.

Das Verfahren gestaltet sich sonach also: Wäge ungefähr 10 Grm. des zu untersuchenden Kalisalzes ab, setze etwa 300 CC. Wasser zu, erhitze bis zur Lösung alles Löslichen, filtrire, füge 1 CC. Salzsäure zu, erhitze bis fast zum Sieden und setze mit grosser Vorsicht Chlorbaryum zu, bis eben alle Schwefelsäure ausgefällt ist; ein erheblicher Ueberschuss von Chlorbaryum ist durchaus zu vermeiden. Nach dem Absitzen filtrire in einen 1 Liter fassenden Messkolben, setze nach dem Erkalten destillirtes Wasser zu bis zur Marke, schüttele, nehme mit der Pipette 50 CC. heraus, verdampfe in einer Porzellanschale bis auf einen Rest von etwa 15 CC. und füge von einer möglichst neutralen Lösung reinen Platinchlorids so viel zu, dass sicher alle vorhandenen Chlormetalle in Platindoppelsalze übergehen und noch etwas Platinchlorid überschüssig ist. Man erreicht dies bei weitem am leichtesten, wenn man eine Platinchloridlösung von bekanntem Gehalt verwendet und — wenn obige Mengen annähernd angewandt wurden — ein 1 Grm. Platin enthaltendes Volumen zufügt.

Man mischt die Flüssigkeiten mit einem kleinen Glasstabe, verdampft auf einem Wasserbade, dessen Wasser man nicht ganz zum Sieden erhitzt, zur Syrupconsistenz **), übergiesst den erkalteten Rückstand mit Weingeist von 80 Volumprocenten, mischt vorsichtig, lässt eine Zeit lang unter häufigem Umrühren stehen, giesst die tief braungelbe alkoholische Lösung durch ein nicht zu grosses ungewogenes Papierfilter, behandelt den Rückstand in der Porzellanschale noch mehrmals mit kleinen Mengen Weingeist, bis das Kaliumplatinchlorid rein erscheint, sammelt dies auf dem Filter und wäscht es mit kleinen, wiederholt aufzuspritzenden Mengen desselben Weingeistes vollständig aus. — Man trocknet jetzt das Filter in dem Trichter bei gelinder Wärme, so dass aller Weingeist verflüchtigt wird, bringt den trockenen Inhalt des Filters vorsichtig in ein Uhrglas, legt das Filterchen, an welchem noch kleine Antheile des Doppelsalzes hängen, wieder in den Trichter und löst diese mittelst kleiner Mengen siedenden Wassers, welche man aufspritzt. Die erhaltene gelbe Lösung verdampft man in einer kleinen gewogenen Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne, bringt die Hauptmasse des Niederschlages aus dem Uhrglase ebenfalls in die Platinschale, trocknet bei 130° C. bis zu constantem Gewichte und wägt. — Will man sich die sehr beruhigende Gewissheit verschaffen, dass das gewogene Kaliumplatinchlorid rein ist, so führt das Bd. II. S. 210 beschriebene Verfahren leicht und sicher zum Ziel.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 63.

**) Ulex (Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 175) findet es vortheilhaft, nach dem Zusatz des Platinchlorids der Lösung 1 bis 5 CC. einer 20procentigen Glycerinlösung zuzusetzen, um zu verhindern, dass das Natriumplatinchlorid zu sehr austrocknet und sich dann nicht vollständig löst.

Ist man von vorn herein der Meinung, dass das zuerst abgeschiedene Doppelsalz nicht vollkommen rein sei, so kann man natürlich die erste Wägung ganz sparen und das am angeführten Orte angegebene Reinigungsverfahren sofort vornehmen.

Das gewogene Kaliumplatinchlorid muss sich vollständig in siedendem Wasser lösen, und in Proben der verdünnten Lösung dürfen weder durch Schwefelsäure, noch — nach Ausfällung des Platins durch Schwefelwasserstoff — durch oxalsaures Ammon, sowie durch Ammon und phosphorsaures Natron Niederschläge entstehen.

D. Salpetersaures Kali.

§. 226.

Bei Analysen käuflichen salpetersauren Kalis, wie er im Grosshandel vorkommt, hat man zu unterscheiden, ob man mit einem Rohsalpeter zu thun hat, oder mit dem sehr reinen Salpeter, wie er zur Darstellung des Schiesspulvers dient. Bei Rohsalpeter handelt es sich um die Bestimmung des Chlors, der Schwefelsäure, der Salpetersäure, des Kalks, der Magnesia, des Kalis und Natrons, des unlöslichen Rückstandes und des Wassers. Die Analyse bietet keine besonderen Schwierigkeiten und kann im Allgemeinen nach der in §. 225 angegebenen Art ausgeführt werden. Die Bestimmung der Salpetersäure bewirkt man am leichtesten nach der Methode von Reich (Bd. I. S. 516. a. β.). Die Wasserbestimmung nimmt man durch Ermittelung des Gewichtsverlustes vor, welchen der Salpeter erleidet, wenn man ihn eben zum Schmelzen erhitzt. Sollten dabei saure Dämpfe entweichen, so mische man demselben etwas trockenes neutrales chromsaures Kali bei. Selbstverständlich ist diese Art der Wasserbestimmung nur anwendbar, wenn der Salpeter keine organischen Substanzen enthält. — Kommen im Salpeter wägbare Mengen eines salpetrigsauren Salzes vor, so bestimmt man die salpetrige Säure nach §. 131. 5.

Schwieriger gestaltet sich die Analyse fast reiner Salpeter, weil es sich dabei um Bestimmung sehr geringer Mengen von Kalk, Magnesia, Natron und Chlor handelt, welche nichtsdestoweniger zur Beurtheilung der Güte des Salpeters von erheblicher Wichtigkeit sind. Ich empfehle zur Analyse solcher fast reinen Salpeter folgende Methode*):

1. Wasserbestimmung.

Dieselbe wird wie gewöhnlich ausgeführt durch mässiges Erhitzen einer im Platintiegel abgewogenen Probe. Man kann die Hitze allmählich steigern, bis der Salpeter eben anfängt zu schmelzen. Der Wassergehalt ergibt sich aus der Gewichtsabnahme. — Bei den ausserordentlich kleinen Spuren von salpetersaurem Kalk, salpetersaurer Magnesia und organischen

*) R. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 65.

Substanzen, welche die zu Schiesspulver tauglichen Salpeter enthalten, bleibt der aus deren Zersetzung, beziehungsweise aus deren Einwirkung auf den Salpeter hervorgehende Fehler ohne merklichen Einfluss auf das Resultat.

2. Bestimmung des in Wasser unlöslichen Rückstandes und des Chlors.

Man löst 100 Grm. des Salpeters in heissem Wasser, sammelt den Rückstand auf einem bei 100° getrockneten Filterchen, wäscht ihn aus, trocknet bei 100° und wägt. — Sollte der Rückstand irgend erheblicher sein, so ist das Trocknen des Filters und Rückstandes bei 120° vorzuziehen.

Das Filtrat wird mit reiner Salpetersäure angesäuert, mit etwas salpetersaurem Silberoxyd versetzt und die Flüssigkeit längere Zeit bei Lichtabschluss gelinde erwärmt.

Den Niederschlag von Chlorsilber sammelt man auf einem kleinen Filterchen und bestimmt ihn in üblicher Weise entweder als Chlorsilber oder als metallisches Silber.

Mit Hülfe maassanalytischer Bestimmung nach der Mohr'schen Methode kommt man bei so kleinen Chlorgehalten und da man mit etwa 400 CC. einer concentrirten Salpeterlösung zu thun hat, nicht zu befriedigenden Resultaten.

3. Bestimmung des Kalks, der Magnesia und des Natrons.

Man löst 100 Grm. des Salpeters unter Zusatz von etwa 1,5 Grm. Chlorkalium (welches zur Zersetzung des salpetersauren Natrons dient) in etwa 100 CC. Wasser unter Erhitzen in einer Platin- oder Porzellanschale auf und giesst die Lösung unter stetem Umrühren in etwa 500 CC. reinen Alkohols von etwa 96 Volumproc. — Nach dem Absitzen sammelt man den krystallinischen Niederschlag auf einem gut ausgewaschenen Saugfilter und wäscht ihn mit Alkohol unter stetem Absaugen aus.

Das Filtrat wird durch Abdestilliren von dem Weingeist befreit, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und die Lösung abermals in Alkohol gegossen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Rückstandes mit Alkohol, destillirt man wieder ab, löst den Rückstand nochmals in Wasser und fällt die Lösung wiederum mit Alkohol. Nachdem man den Rückstand mit Alkohol ausgewaschen, hat man nun eine weingeistige Lösung, in welcher aller Kalk, alle Magnesia und alles Natron enthalten ist und nur noch so wenig Kalisalze sich finden, dass eine Trennung des Natrons vom Kali als ausführbar erscheint. Man erkennt, dass dieser Schluss nur richtig ist, wenn der Salpeter keine schwefelsauren Salze enthält, weil sich bei Anwesenheit solcher bei der Alkoholfällung schwefelsaurer Kalk ausscheiden würde.

In der Regel bleiben aber die Lösungen so reiner Salpeter, mit Chlorbaryum versetzt, vollkommen klar und enthalten somit keine nachweisbaren Mengen schwefelsaurer Salze.

Nachdem man aus der zuletzt erhaltenen alkoholischen Lösung den Alkohol durch Abdampfen entfernt hat, führt man zunächst den geringen Salzrückstand durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure in reine von Nitraten freie Chlormetalle über und fällt in deren filtrirter Lösung den Kalk durch einige Tropfen gelösten oxalsauren Ammons, dann im Filtrate die Magnesia durch eine geringe Menge reinen phosphorsauren Ammons. Das Filtrat erhitzt man in einer Platinschale, um das Ammoniak zu entfernen, setzt einen oder zwei Tropfen Eisenchloridlösung zu, neutralisirt mit Ammon oder kohlensaurem Ammon bis zu ganz geringer alkalischer Reaction, erhitzt und filtrirt den aus basisch phosphorsaurem Eisenoxyd bestehenden Niederschlag ab. Das Filtrat verdampft man zur Trockne, verflüchtigt die Ammonsalze, scheidet das Chlorkalium als Kaliumplatinchlorid ab, verdampft das weingeistige Filtrat zur Trockne und zersetzt das Natriumplatinchlorid sammt dem überschüssigen Platinchlorid durch vorsichtiges Erhitzen im Wasserstoffstrom. Man zieht alsdann das Chlornatrium mit Wasser aus, verdampft die Lösung zur Trockne und berechnet aus dem gewogenen Rückstande das Natron, nachdem man geprüft hat, ob derselbe frei von Kali, Kalk und Magnesia ist. Eine Bestimmung des Chlornatriums aus der Differenz der Chloralkalimetalle und des dem Kaliumplatinchlorid entsprechenden Chlorkaliums würde weniger genau sein. Man erkennt, dass man bei einer solchen Untersuchung mit ungewöhnlicher Sorgfalt bedacht sein muss, dass alle zur Verwendung kommenden Reagentien vollkommen rein sind.

Da es von Interesse ist, kennen zu lernen, wie gering in zur Schiesspulverfabrikation bestimmten Salpetern die Verunreinigungen sind, theile ich nachstehend die Resultate einer von mir ausgeführten Analyse eines solchen mit:

Salpetersaures Kali	99,8124
Salpetersaures Natron	0,0207
Salpetersaure Magnesia	0,0093
Salpetersaurer Kalk	0,0006
Chlornatrium	0,0134
Unlöslicher Rückstand	0,0210
Feuchtigkeit	0,1226
	100,0000.

Anhang zu salpetersaurem Kali.

E. Analyse des Schiesspulvers*).

§. 227.

Das Schiesspulver besteht bekanntlich aus Salpeter, Schwefel und Kohle und enthält im gewöhnlichen Zustande stets eine kleine Menge Feuchtigkeit. Häufig wird bei der Analyse nur eine Bestimmung der drei genannten Bestandtheile sowie der Feuchtigkeit beabsichtigt, nicht selten aber soll die Untersuchung auch auf die Beschaffenheit der Kohle, auf deren Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und Aschengehalt, ausgedehnt werden.

Ich gebe im Folgenden 1) ein Verfahren an, bei welchem die verschiedenen Bestandtheile in besonderen Pulverportionen bestimmt werden, wobei dann wieder die Wahl bleibt, die einzelnen Bestandtheile nach einer oder der anderen von den angegebenen Methoden zu bestimmen, —

2) das von Link angewandte Verfahren, wobei alle Bestandtheile in einer und derselben Pulvermenge bestimmt werden.

Es scheint mir unmöglich, von vorn herein und für alle Fälle zu erklären, die oder jene Methode sei unzweifelhaft die beste; ich verzichte daher auch auf einen solchen Ausspruch und überlasse es dem Einzelnen sich die Methoden auszuwählen, welche seinen speciellen Zwecken am besten genügen.

I. Verfahren, wobei die einzelnen Bestandtheile in besonderen Pulvermengen bestimmt werden.

a. *Bestimmung der Feuchtigkeit.*

Man wägt 2 bis 3 Grm. des nicht zerriebenen Pulvers zwischen zwei gut schliessenden Uhrgläsern und trocknet bis zu constant bleibendem Gewichte im Exsiccator oder bei gelinder, 60° C. nicht übersteigender Wärme. Wägt man das Pulver in einer am einen Ende ausgezogenen und mit einem ausgeglühten Asbestpfropfen versehenen Glasröhre, so kann man das Trocknen durch Anwendung eines langsamen Stromes trockener Luft beschleunigen, vergl. Bd. II, S. 299.

---

*) Genaue Angaben, betreffend die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Schiesspulvers hat Heeren geliefert. (Mittheilungen des Gewerbevereins für Hannover 1856. 168 bis 178. — Polyt. Centralblatt 1856. 1118.) — Eine Besprechung, beziehungsweise Kritik derselben lieferte E. Luck (Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 183). — In Betreff der Bestimmung der Korndichtigkeit des prismatischen Schiesspulvers vergl. auch Bothe (Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 99).

b. *Bestimmung des Salpeters.*

Man bringt eine genau abgewogene Quantität des Pulvers (etwa 5 Grm.) in ein mit Wasser befeuchtetes Filter, benetzt das Pulver mit so viel Wasser, als es einsaugen kann, und laugt nach einiger Zeit den Salpeter durch oft wiederholtes Aufgiessen kleiner Mengen heissen Wassers vollständig aus. Die erst ablaufende Salpeterlösung fängt man in einer kleinen gewogenen Platinschale auf, das Waschwasser in einem Becherglase oder einer kleinen Kochflasche. Man verdampft alsdann die Salpeterlösung, indem man von Zeit zu Zeit von der verdünnten Lösung nachgiesst, erhitzt den Rückstand vorsichtig bis zum beginnenden Schmelzen und wägt ihn*). — Wenn man Kohle und Schwefel auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter auslaugt, das Filter sammt Inhalt nach dem Auswaschen bei 100° C. trocknet, wägt und die Gewichtszunahme des Filters sammt der nach a. gefundenen Feuchtigkeit (nachdem dieselbe auf die in b. genommene Pulvermenge berechnet worden) von dieser letzteren abzieht, so erhält man aus der Differenz den Salpeter nochmals als Controle. Da aber durch dieses Verfahren die Methode umständlicher wird, und eine genaue Uebereinstimmung nicht erwartet werden darf, sofern ein Trocknen des Schwefels bei 100° C. einen kleinen Verlust an Schwefel mit sich bringt, so kann ich zu dieser Controle nicht rathen.

c. *Bestimmung des Schwefels.*

α. Durch Ueberführung in Schwefelsäure auf nassem Wege.

aa. Man oxydirt 2 bis 3 Grm. des Pulvers mit concentrirter reiner Salpetersäure und chlorsaurem Kali, welches letztere in kleinen Portionen zuzufügen ist. Man erhält dabei die Flüssigkeit in gelindem Sieden. Da bei dieser Operation, wenn man sie lange genug fortsetzt, in der Regel sowohl der Schwefel als auch die Kohle vollständig oxydirt werden, so erhält man schliesslich eine klare Lösung. Man verdampft dieselbe mit überschüssiger reiner Salzsäure im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand nochmals mit Salzsäure, verdampft wieder, filtrirt, sofern ungelöste Kohle dies nöthig machen sollte, und bestimmt die Schwefel-

*) Die Genauigkeit der Salpeterbestimmung wird dadurch beeinträchtigt, dass die zum Extrahiren erforderlichen grösseren Wassermengen auch merkliche Quantitäten organischer Materien aus der Kohle ausziehen (vergl. das Link'sche Verfahren unter II.) — Um den Salpetergehalt auf eine rasche und für technische Zwecke hinlänglich genaue Weise zu ermitteln, kann man sich auch eines Aräometers bedienen, welches die Gewichtsprocente Salpeter anzeigt, wenn eine gewisse Menge Pulver in einer bestimmten Menge Wasser gelöst worden ist. — Eine auf dasselbe Princip sich gründende Methode von Uchatius findet sich in den Wiener akad. Ber. X. 748, daraus in Annal. d. Chem. u. Pharm. 88. 395.

säure nach §. 132. I. 1. In Betreff der Reinigung des schwefelsauren Barytes vergl. Bd. II, S. 209. 4.

bb. Man kocht etwa 1 Grm. des Pulvers in einem kleinen Glaskolben mit einer concentrirten Lösung von reinem übermangansaurem Kali und fügt von Zeit zu Zeit von letzterem zu, bis die Flüssigkeit eine bleibende violette Färbung angenommen hat. — Es ist nunmehr sämmtlicher Schwefel zu Schwefelsäure und sämmtliche Kohle zu Kohlensäure oxydirt. Man fügt reine Salzsäure zu, erhitzt, bis das ausgeschiedene Manganhyperoxyd gelöst und das Chlor ausgetrieben ist, verdünnt und bestimmt die Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum wie in aa. (Cloëz u. Guignet *).

β. Durch Ueberführung in Schwefelsäure auf trockenem Wege.

Man mengt 1 Theil (etwa 1 bis 1,5 Grm.) des fein geriebenen Pulvers mit der gleichen Menge wasserfreien, reinen (schwefelsäurefreien) kohlensauren Natrons, mischt alsdann 1 Theil reinen Salpeter und 6 Theile reines und trockenes Kochsalz zu (die Mischung muss sehr innig sein) und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, bis die Verbrennung erfolgt und die Masse somit weiss geworden ist. Dann löst man die geschmolzene Salzmasse in Wasser, säuert mit Salzsäure an, verdampft wiederholt mit Salzsäure, bis alle Salpetersäure entfernt ist und bestimmt schliesslich die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum wie in c. α. aa. (Gay-Lussac).

γ. Durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff und Wägung des Schwefels. Siehe das Link'sche Verfahren unter II.

d. *Bestimmung der Kohle.*

Man digerirt eine abgewogene Menge des Pulvers wiederholt mit Schwefelammonium, bis aller extrahirbare Schwefel gelöst ist, sammelt die Kohle auf einem bei 100° C. getrockneten Filter, wäscht sie erst mit schwefelammoniumhaltigem, dann mit reinem Wasser aus, trocknet sie bei 100° C. und wägt.

Die so erhaltene Kohle muss unter allen Umständen nach einer der in c. α. oder β. angegebenen Methoden auf einen Schwefelgehalt geprüft, und eventuell in einem aliquoten Theile der bei der Extraction ungelöst gebliebene Schwefel bestimmt werden. Man kann die Kohle ferner in Betreff ihres Verhaltens zu Kalilauge prüfen (in welcher Rothkohle theilweise löslich ist) oder auch einen aliquoten Theil der Elementaranalyse nach §. 188 unterwerfen. Man trocknet zu letzterem Behufe zunächst eine Probe der bei 100° C. getrockneten Kohle bei 190° C. (Weltzien). Erleidet die bei 100° C. getrocknete Kohle bei dem schärferen Trock-

*) Compt. rend. t. 46. p. 1110; — Journ. f. prakt. Chem. 75. 175.

nen eine Gewichtsabnahme, so ist letztere, auf Procente des Pulvers berechnet, von der Gesammtkohle abzuziehen und der Feuchtigkeit zuzuzählen.

Auch durch Schwefelkohlenstoff lässt sich der Schwefel nicht ganz vollständig extrahiren, vergl. das Link'sche Verfahren unter 2. — Gilt es, die Kohle nicht bloss im Ganzen, sondern auch in Betreff ihrer Elementarbestandtheile kennen zu lernen, so dürfte das unter II. zu beschreibende Verfahren sich besonders empfehlen, da hierbei die Kohle verändernde Einwirkungen möglichst, jedenfalls mehr als bei der Extraction des Schwefels durch Schwefelammonium, vermieden werden.

II. Verfahren, wobei alle Bestandtheile des Schiesspulvers in einer Portion bestimmt werden, nach Link*).

Man bedient sich bei dieser Methode einer 0,9 Cm. im Lichten weiten, 14 Cm. langen, im Drittel ihrer Länge zu einer 0,2 Cm. weiten Spitze ausgezogenen Glasröhre, die, wo der weite Theil in den ausgezogenen übergeht, mit einem 1,5 Cm. hohen, ausgeglühten, locker eingestampften Asbestpfropf versehen wird. Die Röhre wird nach vollständigem Austrocknen erst so, dann mit dem zerriebenen Schiesspulver (etwa 3 Grm.) gefüllt, gewogen. Man erfährt so die Menge des Pulvers genau. — Man leitet jetzt bei gewöhnlicher Temperatur durch die Röhre einen vollkommen trockenen Luftstrom, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt (etwa 10 Stunden lang) und erfährt aus der Differenz der Gewichte die Menge der Feuchtigkeit im zerriebenen Pulver**).

Man steckt jetzt die Röhre *a* (Fig. 95 a. f. S.) mittelst des Korkes *b* auf das gewogene, etwa 24 CC. fassende Kölbchen *c* und übergiesst das Pulver mit sorgfältig rectificirtem Schwefelkohlenstoff, welcher rasch und klar nach *c* abfliesst. Sobald durch Wiederholung dieses Auswaschens das Kölbchen zu etwa ein Drittel angefüllt ist, erhitzt man dasselbe in einem 70 bis 80^0 C. warmen Wasserbade und destillirt hierdurch den Schwefelkohlenstoff in die trockene Vorlage *d*. Das Destillat dient zur Wiederholung der Extraction. Nach etwa sechsmaligem Aufgiessen von je 8 CC. Schwefelkohlenstoff ist aller extrahirbare Schwefel aus dem Pulver entfernt. Der in *c* zurückbleibende Schwefel wird vorsichtig bis eben zum Schmelzen erhitzt, etwa noch in dem Kölbchen vorhandener Schwefelkohlenstoffdampf nach dem Erkalten durch einen trockenen Luftstrom verdrängt und dann das Kölbchen gewogen.

Die das extrahirte Pulver enthaltende Röhre wird jetzt wieder mit der Aspiratorvorrichtung verbunden und bei 100^0 C. so lange trockene

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 109. 53.

**) Diese Menge ist, weil das Pulver beim Zerreiben ein wenig Feuchtigkeit anziehen kann, öfters etwas grösser als die im unzerriebenen Pulver, weshalb eine Correction in dieser Hinsicht nothwendig wird, siehe unten.

Luft durchgesaugt, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Die Differenz zwischen dem so erhaltenen Gewicht und dem der Röhre mit dem trockenen nicht extrahirten Pulver ist gleich dem ausgezogenen Schwefel, sammt der sehr geringen Wassermenge, welche das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Pulver bei 100° C. weiter abgibt. Man erfährt diese kleine Menge, indem man von der genannten Differenz die Menge des direct gefundenen Schwefels abzieht. Sie ist der anfangs gefundenen Feuchtigkeit zuzurechnen.

Fig. 95.



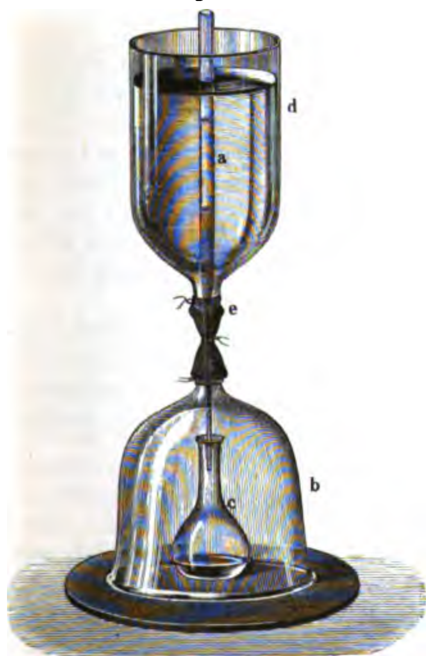
Um nun die kleine Menge des im ausgezogenen Pulver noch enthaltenen Schwefels zu bestimmen, schüttet man einen aliquoten Theil desselben (0,5 bis 0,7 Grm.) heraus, wägt die Röhre wieder und erfährt so die Menge des ausgeschütteten wie des in der Röhre gebliebenen Antheils. Jenen oxydirt man mit Königswasser, dampft mit Salzsäure ab, bestimmt die geringe Menge entstandener Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbaryum (vergl. I. c. *α.* aa.), berechnet aus dem schwefelsauren Baryt den Schwefel, dann dessen Menge vom Theil aufs Ganze. Die so erhaltene geringe Quantität (nach Link etwa 0,1 Proc.) wird der direct gewogenen Schwefelmenge zugezählt.

In dem in der Röhre gebliebenen Theil des mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Pulvers wird nun zunächst der Salpeter bestimmt. Zu dem Ende befestigt man das Rohr *a* (Fig. 96) nebst dem Gefässe *d* mittelst der Kautschukverbindung *e* luftdicht auf der Luftpumpenglocke *b*, übergiesst den Inhalt von *a* mit kaltem Wasser und saugt dasselbe durch äusserst langsames Auspumpen der Glocke an, so dass es tropfenweise in das Kölbchen *c* gelangt. Diese Operation wird, um das Auskrystallisiren von Salpeter an der Spitze der Röhre *a* zu vermeiden, mit allmählich immer wärmerem bis zu möglichst heissem Wasser wiederholt, wobei das Gefäss *d* mit entsprechend warmem Wasser zu füllen ist. Auf diese Weise lassen sich 2 Grm. Pulver mit 18 bis 24 CC. Wasser vollständig vom Salpeter befreien, und es werden so die Fehler vermieden, welche bei

Anwendung grosser Wassermengen dadurch eintreten, dass diese merkliche Quantitäten organischer Materien aus der Kohle extrahiren.

Die Salpeterlösung wird in einem Platintiegel eingedampft, der Rückstand bei 120° C. getrocknet, gewogen und, da er nur aus einem Theile des Pulvers stammt, vom Theil aufs Ganze berechnet.

Fig. 96.



Man schiebt jetzt den Asbestpfropf, um ihn aufzulockern, mittelst eines Platindrahtes etwas empor und trocknet die zurückgebliebene Kohle bei 100° C. in einem Strome trockener Luft. Beträgt das Gewicht der Kohle eine Kleinigkeit mehr als die Differenz zwischen dem Gewicht des Salpeters sammt der Kohle, weniger dem des direct gefundenen Salpeters, so ist diese Differenz dadurch bedingt, dass die reine Kohle das Wasser fester zurückhält als die mit Salpeter gemengte. Diese kleine Differenz (von 1 oder 1,5 Milligramm) ist daher als der Kohle noch anhaftendes Wasser zu betrachten und von dem bei der Elementaranalyse zu erhaltenden Wasser abzuziehen.

Zum Behufe der Verbrennung mischt man die Kohle in der Röhre mit etwas chromsaurem Bleioxyd, schneidet die ausgezogene Spitze ab, verschiebt und mischt den Asbestpfropf mit dem Inhalte so lange, bis ein Luftstrom frei über die Masse wegstreichen kann, schiebt das Ganze in eine mit oxydirten Kupferspänen auf geeignete Art angefüllte Verbrennungsröhre und verbrennt wie üblich unter Anwendung eines Sauerstoffstromes (§. 178). Die erhaltenen Mengen von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (einschliesslich einer geringen Menge Asche) sind ebenso wie der Salpeter vom Theil aufs Ganze zu berechnen.

Will man nun auch noch den sehr geringen Fehler corrigiren, der dadurch entsteht, dass das Pulver beim Zerreiben ein wenig Feuchtigkeit anzieht, so trocknet man eine neue Portion unzerriebenen Pulvers auf die oben angegebene Art und berechnet mit Hülfe der so erhaltenen Zahl die Menge des ursprünglichen Pulvers im zerriebenen. Hat das ursprüngliche 0,5 Wasser geliefert, also 99,5 trockenes Pulver enthalten, so ist somit das Gewicht des getrockneten zerriebenen Pulvers im Verhältniss 99,5 : 100 zu erhöhen, um die ihm entsprechende Menge un-

zerriebenen Pulvers zu erfahren; auf diese sind alsdann alle bei der Analyse erhaltenen Gewichte zu beziehen.

F. Saures weinsteinsaures Kali (Weinstein).

§. 228.

Der rohe Weinstein, welcher theils den Weinlagerfässern entnommen, theils aus Weinhefe dargestellt wird und zur Gewinnung von Weinsteinsäure und reinen weinsteinsauren Salzen dient, enthält ausser saurem weinsteinsaurem Kali ($KO, HO, C_8H_4O_{10}$) fast immer auch neutralen weinsteinsauren Kalk ($2CaO, C_8H_4O_{10} + 8$ aq.), beide in wechselnden Mengen, ausserdem Farbstoffe, Hefenbestandtheile etc. — Wird bei der Weinbereitung Gyps verwendet, wie dies namentlich in Frankreich schon seit langer Zeit geschieht, so enthält der rohe Weinstein stets auch schwefelsauren Kalk.

Bei der Untersuchung der rohen Weinsteine will man entweder erfahren, wieviel Weinsteinsäure dieselben überhaupt enthalten, oder man will wissen, wieviel der Weinsteinsäure in Form von saurem weinsteinsaurem Kali und wieviel in Form von weinsteinsaurem Kalk vorhanden ist.

I. Bestimmung der gesammten Weinsteinsäure.

Zu diesem Zwecke empfiehlt sich am meisten ein kürzlich von Scheurer-Kestner*) mitgetheiltes Verfahren von M. Léonard. Es liefert richtige Resultate, mag der Weinstein schwefelsauren Kalk enthalten oder nicht.

Man löst etwa 5 Grm. des Weinsteins in Salzsäure, filtrirt, neutralisirt mit kohlensäurefreier Natronlauge, versetzt mit überschüssigem Chlorcalcium und filtrirt nach längerem Stehen den gefällten weinsteinsauren Kalk ab. Nach dem Auswaschen wird derselbe getrocknet, calcinirt und mit Hülfe von Normalsalzsäure oder Normalsalpetersäure titrirt, vergl. §. 223. Je 100 CC. der zur Neutralisation des aus weinsteinsaurem Kalk entstandenen Aetzkalks oder kohlensauren Kalks verbrauchten Normalsäure entsprechen 6,6 Grm. wasserfreier Weinsteinsäure ($C_8H_4O_{10}$).

II. Bestimmung des sauren weinsteinsauren Kalis.

a. Die Bestimmung des sauren weinsteinsauren Kalis im rohen Weinstein wird in der Regel durch Neutralisation desselben mit Normalnatronlauge vorgenommen genau in der Weise, welche Bd. II, S. 261. 3.

---

*) Remarques sur l'essai des tartres bruts présentées à la société industrielle de Mulhouse dans sa séance du 24 Avril 1878, — Compt. rend. 86. 1024, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 111.

beschrieben ist. Diese Bestimmung ist natürlich nur dann richtig, wenn in dem geprüften Weinstein ausser saurem weinsteinsaurem Kali andere sauer reagirende Substanzen (Gerbsäure etc.) nicht vorhanden sind.

b. Ist die in a. angeführte Bestimmungsweise nicht ausführbar oder soll dieselbe controlirt werden, so empfiehlt sich folgendes Verfahren. Man verkohlt etwa 10 Grm. Weinstein und erhitzt genügend lange, aber nicht zu stark bei Luftzutritt, so dass alle organischen Substanzen sicher vollständig zersetzt werden. Den Rückstand kocht man mit Wasser, filtrirt, wäscht mit siedendem Wasser aus, bis die zuletzt ablaufende Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt, und bringt die erkaltete Flüssigkeit auf 500 CC. — Man bestimmt nun in 200 CC. das alkalisch reagirende Kali (kohlensaures Kali und Kalihydrat) mit Normalsäure (§. 220), — 100 CC. aber säuert man mit Salzsäure an, fügt Chlorbaryum zu und bestimmt, falls ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht, dessen Menge. Nach Berechnung von den Theilen der Lösung auf die ganze Lösung führen nun folgende Erwägungen zum Ziel. Fand sich keine Schwefelsäure, so entspricht die verbrauchte Normalsäure geradezu dem aus dem sauren weinsteinsauren Kali entstandenen kohlensauren Kali, somit sind für 100 CC. Normalsäure 18,813 Grm. saures weinsteinsaures Kali, enthaltend 13,2 Grm. Weinsteinsäure, in Rechnung zu bringen, — fand sich dagegen Schwefelsäure, das heisst schwefelsaures Kali, so ist dies entstanden aus der Einwirkung vorhandenen schwefelsauren Kalkes auf kohlensaures Kali, und es lässt sich somit aus dem gefundenen kohlensauren Kali die Menge des sauren weinsteinsauren Kalis nicht direct ableiten (Scheurer-Kestner a. a. O.), wohl aber dann, wenn man für je 40 Milligramm Schwefelsäure, welche in den 500 CC. der alkalischen Lösung vorhanden waren, 1 CC. Normalsäure zu der addirt, welche zur Neutralisation des in den 500 CC. enthaltenen kohlensauren Kalis und Aetzkalis erforderlich war, und aus der so erhaltenen Summe von Cubikcentimetern Normalsäure den Gehalt an saurem weinsteinsaurem Kali nach dem oben angegebenen Verhältnisse 100 CC. : 18,813 Grm. berechnet.

III. Bestimmung des weinsteinsauren Kalkes.

Wollte man denselben aus der in II. a. erhaltenen neutralisirten Weinsteinlösung in der Art bestimmen, dass man die Lösung des neutralen weinsteinsauren Alkalis abfiltrirte, um dann in dem unlöslichen Rückstand den weinsteinsauren Kalk zu bestimmen, so würde man schon bei gypsfreiem Weinstein ein unrichtiges Resultat erhalten, weil die Lösungen neutraler weinsteinsaurer Alkalien weinsteinsauren Kalk in merklicher Menge lösen, — noch viel unrichtiger aber würden die Resultate bei gypshaltigem Weinstein ausfallen, weil sich neutrale weinsteinsaure Alkalien sofort mit Gyps zersetzen unter Bildung schwefelsaurer Alkalien und Ausscheidung weinsteinsauren Kalkes (Scheurer-Kestner a. a. O.).

Man bestimmt daher die Menge des weinsteinsauren Kalkes entweder in der Art, dass man von der nach §. 228. I. gefundenen gesammten Weinsteinsäure die nach II. in Form von Weinstein vorhandene abzieht und aus der Differenz die Menge des weinsteinsauren Kalkes berechnet, oder in der Weise, dass man den in §. 228. II. b. erhaltenen, in Wasser unlöslichen, der Hauptsache nach aus Kohle und kohlensaurem Kalk bestehenden Rückstand calcinirt, bis die Kohle verbrannt ist und den im Rückstande enthaltenen Kalk oder kohlensauren Kalk nach §. 223 mit Normalsäure bestimmt. — Hat man in §. 228. II. b. keine Schwefelsäure gefunden, so ergibt sich aus der zur Neutralisation des Kalkes verbrauchten Normalsäure die Menge des weinsteinsauren Kalkes unmittelbar (100 CC. Normalsäure entsprechen 13 Grm. krystallisirtem weinsteinsaurem Kalk mit 8 Aeq. Wasser oder 9,4 Grm. wasserfreiem Salz oder 6,6 Grm. an Kalk gebundener Weinsteinsäure). — Enthielt dagegen die alkalische Lauge Schwefelsäure, so muss die ihrer Menge entsprechende Quantität Normalsäure (für 40 Milligramm Schwefelsäure 1 CC. Normalsäure) erst von der zur Neutralisation des Kalkes verbrauchten Normalsäure abgezogen werden, bevor man aus deren Menge die des weinsteinsauren Kalkes berechnet, denn für je 1 Aeq. schwefelsaures Kali, welches durch Umsetzung von schwefelsaurem Kalk mit kohlensaurem Kali in Lösung ging, wurde 1 Aeq. kohlensaurer Kalk abgeschieden.

5. Natriumverbindungen.

A. Soda.

§. 229.

Die Soda, das heisst das im Grossen fabricirte, andere Salze in geringerer oder grösserer Menge enthaltende kohlensaure Natron, kommt im Handel sowohl in calcinirtem als in krystallisirtem Zustande vor. Die Soda wurde noch bis vor wenigen Jahren fast ausschliesslich nach der Leblanc'schen Methode (durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Natron, Kohle und kohlensaurem Kalk, Auslaugen der Schmelze etc.) dargestellt, während in neuerer Zeit auch grosse Quantitäten durch Erhitzen des doppeltkohlensauren Natrons gewonnen werden, welches durch Einwirkung von Kohlensäure auf mit Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung erhalten worden ist (sogenannte Ammoniaksoda). Die nach letzterer Methode bereitete Soda ist meistens sehr rein und enthält in der Regel nur etwas Chlornatrium.

Die in den Handel kommende Leblanc'sche Soda aber enthält, namentlich in ihren geringeren Sorten, eine weit grössere Zahl fremder Salze etc., insbesondere schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kieselsaures Natron, Thonerdenatron, Natronhydrat, ferner nicht selten Schwefel-

natrium, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron. Auch Cyannatrium findet sich öfters, jedoch meist nur in Spuren, wie auch Ferrocyannatrium und Rhodannatrium zuweilen darin in geringen Mengen gefunden werden. Hierzu kommen endlich bei manchen Sodasorten noch die in Wasser nicht löslichen Bestandtheile: Thon, Sand, Kohle, Eisenoxyd, kohlensaurer Kalk etc. — Die nach Leblanc'schem Verfahren dargestellte rohe Sodaschmelze endlich enthält an in Wasser löslichen Bestandtheilen alle vorher genannten und in ihrem in Wasser nicht löslichen Theile neben sehr viel Schwefelcalcium kohlensauren Kalk und Aetzkalk, ferner Magnesia, Schwefeleisen, Kieselsäure, Thonerde, Sand und Kohle. Ihre Untersuchung bietet somit ziemliche Schwierigkeiten, zumal die Analyse dann nicht viel Aufschluss über die Natur der Schmelze liefern würde, wenn sie, unbekümmert um die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Körper, die Bestandtheile nur nach ihrer Menge im Ganzen ermittelte. Soll die Analyse für den Sodafabrikanten von Interesse sein, so muss vielmehr aus derselben hervorgehen, welche Bestandtheile bei richtigem Auslaugen mit Wasser in die Lösung übergehen und welche zurückbleiben.

Wir betrachten im Folgenden erstens die Analyse der rohen Sodaschmelze, zweitens die der in den Handel kommenden Soda.

I. Analyse der rohen Sodaschmelze.

1. Will man nur die in die Lauge übergehenden Körper untersuchen, so zerreibe man die Sodaschmelze sehr fein, bringe 53,04 Grm. (entsprechend einem Aequivalent kohlensaurem Natron) in einen 1000 CC. fassenden Messkolben, fülle denselben mit Wasser von 45 bis 50° C. *) bis zum Halse, verstopfe gut und schüttele tüchtig und oft wiederholt. Nach einigen Stunden, wenn die Flüssigkeit bis zu mittlerer Temperatur erkaltet ist, füllt man mit kaltem Wasser bis zur Marke, fügt (für die Raumerfüllung des unlöslichen Rückstandes) 15 CC. Wasser zu, verstopft, schüttelt und lässt absitzen.

In der Lauge befinden sich in der Regel von in bestimmbarer Menge vorhandenen Körpern neben kohlensaurem Natron folgende: Natronhydrat, Schwefelnatrium, schwefligsaures Natron, schwefelsaures Natron, Chlornatrium, kieselsaures Natron und Thonerdenatron.

Häufig begnügt man sich damit die Summe der Säure neutralisirenden Natronverbindungen, ausgedrückt in der äquivalenten Menge kohlensauren Natrons, einerseits, die Summe der Jod in Jodwasserstoffsäure, beziehungsweise Jodmetall, verwandelnden Schwefelverbindungen andererseits zu bestimmen. In dem Falle genügen folgende Versuche:

a. 50 CC. (entsprechend 2,652 Grm. Sodaschmelze) der klaren Lauge werden mittelst einer Pipette herausgenommen und alkalimetrisch geprüft

*) Bei dieser Temperatur pflegt man auch in den Fabriken auszulaugen.

(§. 220). Da 2,652 Soda 1/2 Zehntel-Aequivalent ist, so braucht man die Zahl der Cubikcentimeter Säure nur zu verdoppeln, um das Säure sättigende Natron ausgedrückt in Procenten kohlensauren Natrons zu erhalten.

b. 50 CC. werden in einer Kochflasche mit etwa 200 CC. Wasser verdünnt und vorsichtig unter stetem Umrühren aus einer Bürette verdünnte, vollkommen reine (am besten aus Eisessig bereitete) Essigsäure zugesetzt, bis die Flüssigkeit Curcumapapier kaum mehr bräunt. Nachdem man so erfahren, wieviel Cubikcentimeter der verdünnten Essigsäure hierzu erforderlich sind, misst man wieder 50 CC. der Sodalauge ab, verdünnt sie in einer grösseren Kochflasche mit etwa 200 CC. Wasser und lässt eine der bei dem vorigen Versuche verbrauchten gleiche Menge derselben Essigsäure ganz langsam unter sanftem Umschwenken durch eine bis auf den Boden der Kochflasche reichende Trichterröhre einfliessen. Die Flüssigkeit enthält alsdann essigsaures und doppeltkohlensaures Natron. Man fügt dünnen Stärkekleister und dann titrirte Jodlösung (§. 146) zu, bis eben blau. Das verbrauchte Jod ist das Maass für Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron zusammen.

Wünscht man über die Natur der säureabstumpfenden Bestandtheile und der Jod in Anspruch nehmenden Schwefelverbindungen genauere Auskunft, und sollen auch die übrigen in der Lauge vorhandenen Substanzen bestimmt werden, so muss man zu den beschriebenen noch die folgenden Bestimmungen fügen.

c. 100 CC. versetzt man in einem 500 CC. fassenden Messkolben mit Chlorbaryumlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, füllt mit Wasser auf bis zur Marke, verstopft, lässt absitzen, zieht 250 CC. der klaren Flüssigkeit, entsprechend 2,652 Grm. Sodaschmelze, ab, und prüft alkalimetrisch (§. 220). Die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsäure, multiplicirt mit 2, geben das vorhandene Aetznatron an, ausgedrückt in Procenten kohlensauren Natrons, und, wenn man diese mit 0,7549 multiplicirt, ausgedrückt in Natronhydrat.

d. 100 CC. versetzt man in einem 500 CC. fassenden Messkolben mit Zinkvitriollösung, welche mit Kalilauge bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages versetzt worden, bis bei weiterem Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht und somit aller Schwefel des Schwefelnatriums als hydratisches Schwefelzink ausgefällt ist. Man füllt alsdann mit Wasser bis zur Marke, verstopft, schüttelt, lässt absitzen, zieht 250 CC. (entsprechend 2,652 Grm. Sodaschmelze) klar ab, säuert mit reiner (am besten aus Eisessig bereiteter) Essigsäure an, setzt Stärkekleister, dann titrirte Jodlösung zu bis blau. — Aus der so verbrauchten Jodmenge ergibt sich die Menge des schwefligsauren Natrons (1 Aeq. Jod = 126,85 entspricht 1 Aeq. NaO,SO_2 = 63,04), und aus der Differenz der hier und der in b. verbrauchten Jodmenge findet man das

Schwefelnatrium (1 Aeq. Jod = 126,85 entspricht 1 Aeq. NaS = 39,04)*).

Anstatt der alkalischen Zinkoxydlösung kann man sich zur Ausfällung des an Natrium gebundenen Schwefels auch einer alkalischen Bleioxydlösung bedienen, wie man sie durch Vermischen einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Natronlauge bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages leicht erhält. Man hat aber dabei sorglich darauf zu achten, dass man die Bleilösung nur in kleinem Ueberschusse zufügt. — Controliren endlich lässt sich die Bestimmung des an Natrium gebundenen Schwefels durch Abfiltriren des Schwefelzinks oder Schwefelbleies und gewichtsanalytische Bestimmung derselben (§. 108 u. §. 116).

e. 100 CC. verdampft man unter Zusatz von reinem Salpeter zur Trockne, erhitzt eben zum Schmelzen, um Schwefelnatrium und schwefligsaures Natron in schwefelsaures Natron überzuführen, löst die geschmolzene Masse in Wasser, filtrirt in einen 100 CC. fassenden Kolben oder Cylinder und bestimmt in 50 CC. (entsprechend 2,652 Grm. Sodaschmelze) das Chlor im Chlornatrium nach §. 141. b. α., in den übrigen 50 CC. die Schwefelsäure nach §. 132. Von der erhaltenen ist die abzuziehen, welche dem Schwefel des Schwefelnatriums und des schwefligsauren Natrons entspricht.

f. 100 CC. säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, scheidet die Kieselsäure nach §. 140. II. a. ab und bestimmt im Filtrat die Thonerde nach §. 105. a. —

Bei der Berechnung und Zusammenstellung bindet man die Kieselsäure und die Thonerde an Natron zu NaO, SiO_2 und NaO, Al_2O_3, berechnet den Natrongehalt dieser Verbindungen wie den des Natronhydrats und Schwefelnatriums auf die äquivalenten Mengen kohlensauren Natrons, zieht deren Summe ab von der in a. erhaltenen Procentzahl und erhält so als Rest das wirklich vorhandene kohlensaure Natron.

Will man in Sodalaugen den Gehalt des Schwefelnatriums allein bestimmen, so kann man sich auch des folgenden von Lestelle**) angegebenen, rasch zum Ziele führenden Verfahrens bedienen. Man versetzt die zu prüfende Lauge mit Ammoniak, erhitzt zum Sieden und lässt tropfenweise von einer ammoniakalischen Silberlösung zufliessen, bis eben aller Schwefel ausgefällt ist. Nähert man sich dem Punkte, so filtrirt man eine Probe ab, prüft diese und fährt so fort, bis man bei Zusatz

*) Ganz in derselben Art lässt sich auch unterschwefligsaures Natron neben Schwefelnatrium bestimmen. — Schwieriger ist die Analyse von Laugen, wie sie bei der Sodafabrikation als Zwischenproducte vorkommen, in denen schwefligsaures Natron und unterschwefligsaures Natron neben schwefelsaurem und meist auch neben Schwefelnatrium enthalten sind. Man erreicht den Zweck der Bestimmung dieser verschiedenen Sauerstoffverbindungen des Schwefels am besten durch indirecte Analyse, vergl. J. Grossmann, Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 79.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 94.

weiterer Silberlösung nur noch eine schwache Trübung erhält. Löst man 2,764 Grm. reines Silber, oder 4,3537 Grm. reines salpetersaures Silberoxyd zum Liter, so entspricht jeder Cubikcentimeter 1 Milligr. Schwefelnatrium. — Verstraet *) verwendet anstatt der ammoniakalischen Silberlösung eine ammoniakalische Kupferoxydlösung.

2. Will man auch den in Wasser unlöslichen Rückstand untersuchen, so kommt man auf folgende Weise am leichtesten und sichersten zum Ziel.

a. Man übergiesst etwa 10 Grm. der zerriebenen Sodaschmelze in einer Kochflasche mit Wasser, erhitzt fast zum Sieden und setzt nach und nach unter fortdauerndem Erhitzen Salzsäure zu, bis dieselbe stark vorwaltet und alles Lösliche gelöst ist. Nachdem man weiter erhitzt hat, bis alle Kohlensäure und aller Schwefelwasserstoff entwichen, filtrirt man die Lösung durch ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter in einen 500 CC. fassenden Messkolben, wäscht den Rückstand aus, trocknet bei 100°, erfährt so Sand und Kohle, nach dem Glühen aber den Sand allein und somit aus der Differenz die Kohle.

Die Lösung wird auf 500 CC. gebracht und gemischt.

b. 200 CC. der Lösung werden unter Zusatz von etwas Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, die Kieselsäure wie üblich abgeschieden, dann Eisenoxyd und Thonerde durch Ammon gefällt (§. 161. 4.). Nachdem sie gewogen, schmelzt man mit saurem schwefelsaurem Kali, bestimmt in der Lösung der Schmelze das Eisen maassanalytisch oder gewichtsanalytisch (§. 160. A. 2.) und findet die Thonerde aus der Differenz. In dem von dem Ammonniederschlage getrennten Filtrate bestimmt man den Kalk und, wenn solche anwesend, die Magnesia (§. 154. 6.).

c. In 200 CC. der Lösung bestimmt man das Natron nach der Bd. II, S. 209. 4. angegebenen Methode.

d. Eine neue Portion der zerriebenen Sodaschmelze im Gewichte von etwa 0,7 bis 0,8 Grm. benutzt man zur Bestimmung der Kohlensäure und des in Form von Schwefelcalcium, Schwefelnatrium und Schwefeleisen vorhandenen, also bei Einwirkung von Salzsäure als Schwefelwasserstoff entweichenden Schwefels. Man bedient sich dazu der von mir vor einigen Jahren mitgetheilten Methode **) und gebraucht dazu den in Fig. 97 abgebildeten Apparat, auf welchen schon Bd. I, S. 505 und S. 653. 7. hingewiesen worden ist.

Die Kochflasche *a*, bestimmt zur Aufnahme der abgewogenen Substanz, fasse etwa 200 CC. — Die Röhre *u*, welche nicht zu eng sein darf,

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 216.

**) Daselbst 10. 75.

führt zu dem kleinen aufwärts gerichteten Kühlapparat *b*, welcher den Zweck hat, die beim späteren Kochen entweichenden salzsäurehaltigen

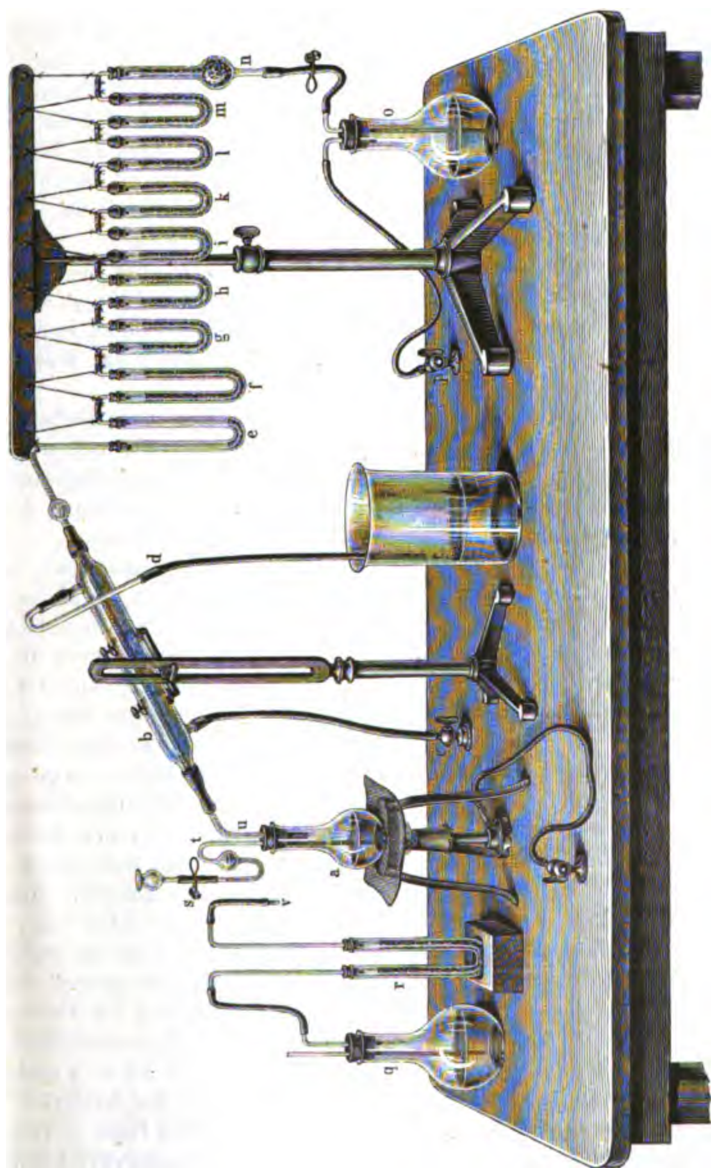


Fig. 97.

Wasserdämpfe zu condensiren. Da, um den Schwefelwasserstoff vollständig auszutreiben, das Kochen längere Zeit fortgesetzt werden muss, so

ist der kleine Kühlapparat durchaus erforderlich. Die oben zu einer Kugel erweiterte Kühlröhre, welche ebenfalls nicht zu eng sein darf, führt zu dem unten etwas Chlorcalcium enthaltenden, im Uebrigen leeren Rohre *e*. Von den nun folgenden Röhren enthalten *f*, *g* und *h* bei 200° C. getrocknetes Chlorcalcium, *i* und *k* Kupfervitriol-Bimsstein und Chlorcalcium (vergl. Bd. I, S. 505), *l* und *m* Natronkalk und Chlorcalcium; *i*, *k*, *l* und *m* sind genau gewogen; *n* enthält in der Kugel Natronkalk, im Rohr Chlorcalcium und dient als Schutzrohr; *o* wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt und dient zur Beobachtung des Ganges der Operation; *p* ist der Saughahn einer Wasserluftpumpe. Derselbe kann natürlich auch durch einen jeden sonstigen Aspirator ersetzt werden.

Schliesst man den Schraubenquetschhahn *s* an der in die Kochflasche *a* führenden Trichterröhre *t* und öffnet den Saughahn *p*, so erfährt man, ob der Apparat in allen seinen Theilen schliesst; denn wenn dieses der Fall, so hört der Durchgang von Luftbläsen durch das Wasser in *o* allmählich auf.

Ist dies der Fall, so füllt man den Trichter über dem Quetschhahn *s* wiederholt mit Wasser und lässt dies durch Oeffnen von *s* nach *a* fliessen, dann bringt man in gleicher Weise in kleinen Portionen Salzsäure von etwa 1,12 specif. Gew. in die Kochflasche, so dass die Säure deutlich vorwaltet. Die Flüssigkeit fülle *a* etwa zu einem Drittel an.

Nachdem die heftigere Gasentwickelung nachgelassen hat, nimmt man das Trichterchen über *s* ab, steckt an seiner Statt die kleine Glasröhre *v* in das Schlauchstück über *s*, öffnet den Schraubenquetschhahn ein wenig, so dass ein schwacher Luftstrom unausgesetzt durch die Flüssigkeit in *a* und den ganzen Apparat streicht, und erhitzt dann die Kochflasche *a*, so dass deren Inhalt in fortwährendem gelindem Sieden bleibt. Sobald das Wasser im Kühlapparat anfängt warm zu werden, öffnet man den mit der Wasserleitung in Verbindung stehenden Hahn *c* in geeigneter Weise und sorgt so für richtige Abkühlung. — Die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf den Kupfervitriol-Bimsstein gibt sich durch fortschreitende Schwärzung, die der Kohlensäure auf den Natronkalk durch fortschreitende Erwärmung des Röhreninhaltes zu erkennen. Nachdem der Inhalt von *a* etwa 5 Minuten lang in gelindem Sieden war, öffnet man den Schraubenquetschhahn ein wenig mehr, so dass ein etwas stärkerer Luftstrom hergestellt wird und der Schwefelwasserstoff wie die Kohlensäure vollständig aus der Flüssigkeit entfernt und den Absorptionsröhren zugeführt wird. Damit die in den Apparat eintretende Luft ganz frei von Kohlensäure wird, leitet man sie erst durch die in *q* enthaltene Kalilauge, dann durch das Natronkalkrohr *r*. — Ob Kupfervitriol-Bimsstein und Natronkalk zu der Menge der entwickelten Gase in richtigem Verhältnisse stehen, ersieht man daraus, dass der Kupfervitriol-Bimsstein in dem zweiten Absorptionsröhrchen *k* sich kaum mehr schwärzt und der Natronkalk in der zweiten Röhre *m* sich kaum mehr erwärmt.

Nachdem der stärkere Luftstrom 15 Minuten lang durch die sie-

dende Flüssigkeit gestrichen ist, nimmt man die Lampe unter *a* weg, lässt aber den Luftstrom noch weitere 10 Minuten durch die Flüssigkeit streichen. Die Absorptionsröhren sind jetzt wieder kalt geworden und die Operation ist beendigt. Man entfernt daher den Schlauch bei *n*, schliesst *p*, nimmt die Absorptionsröhren ab und wägt sie. Die Gewichtszunahme der Kupfervitriolröhren gibt die Menge des Schwefelwasserstoffs, die der Natronkalkröhren die Menge der Kohlensäure an. — Hat man nach Vorschrift gearbeitet, so wird die Luft in *a*, *e* etc. nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechen.

Berechnung.

Zieht man von den Mengen der Kieselsäure, der Thonerde, des Natrons, der Kohlensäure und des Schwefels, welche man in 2, also in der Sodaschmelze im Ganzen, gefunden hat, die ab, welche man in 1, also in der Lauge, fand, so findet man die Mengen dieser Substanzen, welche im Auslaugungsrückstande geblieben sind. — Bei der Zusammenstellung der Resultate bindet man das Eisen an Schwefel zu FeS, den Rest des im Auslaugungsrückstande enthaltenen Schwefels an Calcium zu CaS, die Kohlensäure im Auslaugungsrückstande an Kalk, den Rest des Kalks führt man als solchen auf, ebenso die Kieselsäure, Thonerde und das Natron des Auslaugerückstandes, da es schwer zu entscheiden ist, in Form welcher Verbindungen diese Körper in dem Rückstande sind.

Man bestimmt somit in Lauge und Rückstand folgende Bestandtheile:

Lauge: NaO, CO_2, — NaO, HO, — NaO, SiO_2, — NaO, Al_2O_3, — NaS, — NaO, SO_3, — NaO, SO_2, — $NaCl$.

Rückstand: CaS, — CaO, CO_2, — CaO, — MgO, — FeS, — SiO_2, — Al_2O_3, — NaO, — Kohle, — Sand.

II. Soda des Handels.

Die meiste Soda kommt im calcinirten, eine weit kleinere Menge im krystallisirten Zustande in den Handel. Die Bestandtheile derselben sind bereits oben angeführt. In Betreff der Analyse der Soda, insbesondere der calcinirten, ist Folgendes zu beachten:

1. Die Herstellung der zur Analyse dienenden Probe und die Bestimmung des Wassers geschieht genau wie bei Pottasche (§. 224).

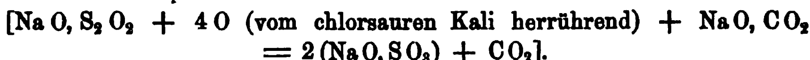
2. Die Bestimmung aller anderen in wägbarer Menge vorhandenen Bestandtheile nimmt man nach den Methoden vor, welche zur Analyse der in die Lauge der rohen Sodaschmelze übergehenden Körper empfohlen worden sind (§. 229. I. 1.).

3. Bleibt bei der Auflösung der Soda in Wasser ein unlöslicher Rückstand, so wird derselbe abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht, gewogen und eventuell einer weiteren Analyse unterworfen.

4. Soll nur der **Gehalt** der Soda bestimmt werden, so verfährt man wie bei der Gehaltsbestimmung der Pottasche und schlägt gewöhnlich die Methode §. 224. III. 1., seltener die §. 224. III. 2. ein.

Im ersteren Falle ist Folgendes zu beachten:

Enthält eine Soda **Schwefelnatrium**, so kann man den aus dessen Anwesenheit hervorgehenden Fehler dadurch beseitigen, dass man die abgewogene Sodaprobe mit chlorsaurem Kali glüht, bevor man sie sättigt. Hierdurch wird das Schwefelnatrium, wie auch schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron in schwefelsaures Natron übergeführt. — Sofern unterschwefligsaures Natron in irgend erheblicher Menge zugegen, ist aber dies Verfahren nicht anwendbar, weil dieses Salz bei seinem Uebergange in schwefelsaures Natron ein Aequivalent kohlensaures Natron zersetzt und dessen Kohlensäure austreibt:



$$[NaO, S_2O_2 + 4\,O \text{ (vom chlorsauren Kali herrührend)} + NaO, CO_2 = 2(NaO, SO_3) + CO_2].$$

Soll die Gehaltsbestimmung der Soda nach §. 224. III. 2. erfolgen, so sind folgende Punkte wohl zu beachten:

Enthält eine Soda **Schwefelnatrium, schwefligsaures** oder **unterschwefligsaures Natron** oder **Chlornatrium** in grösserer Menge, so beseitigt man deren störenden Einfluss nach Bd. I, S. 445.

Enthält die Soda **Aetznatron** (liefert ihre Lösung nach Zusatz überschüssigen Chlorbaryums ein alkalisch reagirendes Filtrat), so gibt die Kohlensäurebestimmung nur dann einen Anhaltspunkt zur Beurtheilung des Gehaltes, wenn man das Aetznatron zuvor in kohlensaures Natron übergeführt hat. Man reibt zu dem Ende etwa 5 Grm. der Soda (sei es der entwässerten oder der noch Wasser enthaltenden) mit 3 bis 4 Theilen reinen Quarzsandes und etwa $^1/_3$ gepulverten kohlensauren Ammons zusammen, bringt die Mischung in ein eisernes Schälchen, spült den Mischungsmörser mit Sand nach, befeuchtet die Masse mit soviel Wasser als sie einsaugen kann, lässt eine kleine Weile stehen und erhitzt alsdann gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist. In diesem Falle enthält der Rückstand keine Spur kohlensaures Ammon mehr. — Enthält eine Soda neben Aetznatron Schwefelnatrium, so nimmt man statt des Wassers zum Befeuchten der Masse Aetzammon, um das anderthalbfach-kohlensaure Ammon in neutrales zurückzuführen; andernfalls würde Schwefelammonium entwickelt und ein Theil des Schwefelnatriums in kohlensaures Natron übergeführt werden.

Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines stumpfen Messers ganz leicht aus dem Schälchen nehmen lässt, in das Kölbchen *A* (Fig. 90, Bd. I, S. 444), spült das Schälchen mit etwas Wasser nach und verfährt im Uebrigen wie gewöhnlich. — Der zugesetzte Sand dient dazu, das Zusammenbacken der Masse, sowie das Spritzen beim Eintrocknen zu verhüten; würde man ihn weglassen, so müsste man nicht allein beim Erhitzen der feuchten Masse sehr vorsichtig

sein, sondern man hätte auch grosse Mühe, die eingetrocknete Masse vollständig aus dem Schälchen in den Apparat zu bringen. — Am leichtesten gelingt die letztere Operation, wenn man vor dem Einbringen der Mischung das Eisenschälchen in der Art innen mit feinem Sande auskleidet, dass man es befeuchtet, Sand hineinbringt und den Ueberschuss wieder herausschüttet.

Enthält die Soda kieselsaures Natron und Thonerdenatron, so gehen auch diese bei der Behandlung mit kohlensaurem Ammon in kohlensaures Natron über.

Berechnung und Darstellung der Resultate.

Da die Soda in der Wasserlösung keine andere Basis als Natron enthält, so ergibt sich in Betreff der Berechnung keine Schwierigkeit. Auf einen Gegenstand aber muss ich die Aufmerksamkeit richten. Alle Soda wird in den Fabriken in wasserfreiem Zustande verpackt. Ihr Gehalt, wie er von den Fabriken garantirt wird, bezieht sich somit auf den wasserfreien Zustand. Bleiben die Sodafässer längere Zeit auf Lager, so zieht die Soda nicht selten Wasser an, die Fässer werden somit schwerer, aber die Soda zeigt nun — so abgewogen und geprüft — einen geringeren Gehalt.

Es empfiehlt sich somit bei Sodaanalysen den Gehalt stets auf den wasserfreien Zustand zu beziehen und ausserdem den Wassergehalt anzugeben. Entspricht der Gehalt der wasserfreien Soda dem garantirten Gehalte, und steht der durchschnittliche Wassergehalt (nicht der einer oben weggenommenen Probe) im richtigen Verhältniss zur Gewichtszunahme des Fasses, so ist gegen die Waare ein Einwand nicht zu erheben.

Im Sodahandel gibt man den Gehalt nach Graden an. Da diese Grade aber in verschiedenen Ländern ganz verschiedene Bedeutung haben, so wird dadurch die Beurtheilung des Preises der Soda in verschiedenen Ländern wesentlich erschwert.

In Deutschland ist ein Grad gleich einem Procent an kohlensaurem Natron ($NaO, CO_2 = 53{,}04$), — in Frankreich versteht man unter Gay-Lussac'schen Graden die Procente an Natron ($NaO = 31{,}04$). — Unter englischen Graden versteht man den Procentgehalt an Natron, berechnet nach dem früher als richtig betrachteten, jetzt als falsch erkannten, aber dennoch beibehaltenen Aequivalent des Natrons ($NaO = 32$, Verhältniss des kohlensauren Natrons zum Aetznatron wie 53,04 : 31,43), — Descroizilles'sche Grade endlich geben an, wieviele Gewichtstheile Schwefelsäurehydrat von 100 Theilen Soda neutralisirt werden ($HO, SO_3 = 49$).

Die verschiedenen Grade verhalten sich somit also: 53,04 deutsche Grade sind gleich 31,04 Gay-Lussac'schen oder 31,43 englischen oder 49 Descroizilles'schen.

Mögen nun bei der Darlegung des Gehaltes diese oder jene Grade benutzt werden, sicher ist, dass in allen Fällen alle Säure abstumpfenden Natronverbindungen je nach Umständen als kohlensaures Natron, Natron oder Schwefelsäurehydrat abstumpfendes Natron in Rechnung kommen, also ausser dem kohlensauren Natron und Aetznatron namentlich auch das kieselsaure Natron und Thonerdenatron.

B. Kochsalz.

§. 230.

In dem Kochsalze des Handels finden sich in der Regel folgende Bestandtheile in bestimmbarer Menge:

In dem in Wasser löslichen Theile:

Natrium, Magnesium, Calcium, Chlor, Schwefelsäure.

In dem in Wasser nicht löslichen Theile:

Kohlensaurer Kalk, Kieselsäure, Thon, Eisenoxyd.

In kleinen Mengen finden sich ausserdem:

Kalium, Ammonium, Brom, organische Substanzen etc.

In Betreff der Probenahme gilt das bei Pottasche (Bd. II, S. 285) Gesagte:

a. Man wägt etwa 10 Grm. ab, löst sie in einem Becherglase durch Digestion mit Wasser auf, filtrirt die Flüssigkeit in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den meistens bleibenden geringen Rückstand vollkommen aus, zuletzt füllt man den Kolben bis zum Theilstrich mit Wasser an und schüttelt.

Bleiben beim Auflösen kleine, feste, weisse Körner von Gyps zurück, so bringt man dieselben in eine Reibschale, reibt sie fein, setzt Wasser zu, giesst nach geeigneter Digestion das helle aufs Filter ab, reibt aufs Neue fein etc., bis zu deren Lösung.

b. Den getrockneten unlöslichen Rückstand glüht und wägt man und unterwirft ihn dann einer qualitativen Prüfung, die sich namentlich auch darauf zu erstrecken hat, ob der Rückstand gänzlich frei von Gyps ist.

c. Von der nach a. bereiteten Lösung misst man hinter einander folgende Mengen ab:

für d.	50	CC.	entsprechend etwa	1	Grm.	Kochsalz,
„ e.	150	„	„	„ 3	„	„
„ f.	150	„	„	„ 3	„	„
„ g.	50	„	„	„ 1	„	„

d. Man bestimmt in den abgemessenen 50 CC. das Chlor nach §. 141. I. a. oder b.

e. Man bestimmt in den abgemessenen 150 CC. die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

f. Man bestimmt in den abgemessenen 150 CC. Kalk und Magnesia nach §. 154. B. 6 (36).

g. Man versetzt die 50 CC. in einer Platinschale mit etwa 1/2 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure und verfährt nach §. 98. 1. Der neutrale Rückstand enthält die schwefelsauren Salze des Natrons, Kalks und der Magnesia; zieht man davon die sich aus f. ergebenden Mengen der beiden letzteren ab, so findet man die des schwefelsauren Natrons.

h. Man bestimmt in einer neu abgewogenen Menge des Salzes das Wasser nach §. 35. a. α. (letzter Satz).

i. Sollen Brom, Kali oder sollen andere Substanzen, die nur in höchst geringen Spuren im Kochsalz vorkommen, bestimmt werden, so verfährt man nach den bei der Mineralwasseranalyse angegebenen Methoden.

Berechnung.

Man bindet die Schwefelsäure zunächst an Kalk, dann an Magnesia. Bliebe noch ein Schwefelsäurerest, so wäre dieser, wenn Kali bestimmt worden wäre, zunächst an dieses, dann an Natron zu binden. Bliebe dagegen ein Magnesiarest, so wäre derselbe auf Chlormagnesium zu berechnen. Diese Art der Zusammenstellung steht im Einklange mit der bei Chlorkalium (Bd. II, S. 290) angeführten und gründet sich auf die Thatsache, dass wenn man Chlormagnesium und schwefelsaures Natron in Wasser löst und die Lösung eindampft, Chlornatrium ausgeschieden wird. Ich bemerke jedoch, dass die veröffentlichten Kochsalzanalysen in Betreff der Art wie Basen und Säuren zu Salzen vereinigt worden sind, keineswegs Uebereinstimmung zeigen.

C. Schwefelsaures Natron (Sulfat).

§. 231.

Das in den Sulfatöfen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz dargestellte unreine schwefelsaure Natron führt im Handel den Namen Sulfat. Es dient nicht allein zur Darstellung der Soda, sondern kommt auch als solches in grösserer Menge in den Handel, weil es namentlich bei der Glasfabrikation Verwendung findet. Kleinere Mengen dienen zur Darstellung krystallisirten Glaubersalzes.

Das Sulfat enthält in der Regel folgende in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Neutrales schwefelsaures Natron, öfters auch etwas saures schwefelsaures Natron, schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaure Thonerde,

schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Magnesia, Chlornatrium, in Wasser unlöslichen Rückstand und Wasser.

Die Probenahme geschieht wie bei Pottasche (Bd. II, S. 285).

1. Wasserbestimmung. Liefert eine Probe, in der Glasröhre geglüht, saure Dämpfe, so ergibt sich das Wasser nicht aus dem Gewichtsverlust beim Glühen, sondern es muss so bestimmt werden, wie es §. 225. I. angegeben ist.

2. Etwa 10 Grm. behandle mit etwa 100 CC. kaltem Wasser, bis die Hauptmasse gelöst ist, filtrire in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wasche den Rückstand mit kaltem Wasser vollständig aus. Sollte das Filtrat sich trüben, so setze etwas Salzsäure zu, bringe dann auf 500 CC. und mische.

3. Der ungelöste Rückstand wird geglüht, gewogen und nach Umständen weiter untersucht. Zu beachten ist, ob er nicht vielleicht noch schwefelsauren Kalk enthält.

4. In 50 CC. der Lösung bestimme die Schwefelsäure (§. 132. I. 1. oder 2. e.).

5. 100 CC. versetze mit Salmiak, dann unter Erhitzen mit Ammon und bestimme Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia nach §. 229. I. 2. b. (Bd. II, S. 308).

6. 50 CC. verdampfe unter Zusatz von 2 Tropfen reiner concentrirter Schwefelsäure in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, glühe, zuletzt in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon (§. 97. 1.), und wäge. Der Rückstand ergibt, nachdem man Kalk und Magnesia als Sulfate, Eisenoxyd und Thonerde als Oxyde abgezogen hat, aus dem Gewicht des schwefelsauren Natrons das Natron. (Diese Bestimmung ist, wenn man die in 8. angegebene Bestimmung ausführt, nicht unerlässlich nöthig — weil sich der Natrongehalt aus dem Chlor und Schwefelsäurerest berechnen lässt — liefert aber eine gute Controle.)

7. In 100 CC. bestimmt man das Chlor (§. 141. I. a. oder b. α.), sofern man in 2. Salzsäure nicht zugesetzt hatte. Wäre dies geschehen, so müsste zur Chlorbestimmung eine neue Menge Substanz mit Wasser behandelt und dem Filtrate anstatt Salzsäure etwas Salpetersäure zugesetzt werden.

8. Obgleich sich etwa vorhandenes saures schwefelsaures Natron schon — die Bestimmung des Natrons vorausgesetzt — bei der Berechnung ergibt, so ist es doch zweckmässig, dessen Menge auch direct zu bestimmen. Zu dem Ende löst man etwa 5 Grm. des Sulfats in möglichst wenig kaltem Wasser, fügt ohne zu filtriren etwa 9 Grm. krystallisirtes Chlorbaryum hinzu, dann ein wenig Lackmustinctur und schliesslich aus der Bürette $^1/_{10}$ Normalnatronlauge bis zur eben beginnenden alkalischen Reaction. Zieht man von der der verbrauchten Natronlauge äquivalen-

ten Menge Schwefelsäure die ab, welche den Sulfaten des Eisenoxyds und der Thonerde ($Fe_2O_3, 3SO_3$ und $Al_2O_3, 3SO_3$) entspricht, so erhält man die als Hydrat mit neutralem schwefelsaurem Natron zu saurem schwefelsaurem Natron ($NaO, SO_3 + HO, SO_3$) verbundene. — In Betreff des Chlorbaryumzusatzes vergl. Bd. II, S. 268. c.

6. Baryumverbindungen.

Schwerspath.

§. 232.

Der Schwerspath dient theils als Zusatz zu Bleiweiss etc., theils zur Darstellung von Chlorbaryum und anderen Barytpräparaten. Entscheidet im Hinblick auf Verwendbarkeit zu ersteren Zwecken seine rein weisse Farbe in gemahlenem Zustande, so schätzt man seine Reinheit, wenn er letzteren Zwecken dienen soll.

Der Schwerspath muss daher nicht selten chemischen Analysen unterworfen werden. Er enthält in der Regel ausser dem schwefelsauren Baryt folgende in wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile: schwefelsauren Kalk, schwefelsauren Strontian, Eisenoxyd, Thonerde, Kieselsäure, Feuchtigkeit.

1. Die **Feuchtigkeit** bestimmt man am einfachsten durch gelindes Glühen einer Probe von etwa 2 Grm. im Platintiegel.

2. Den in 1. gebliebenen Glührückstand mischt man mit der vierfachen Menge kohlensauren Natronkalis, schmelzt und behandelt die Schmelze mit Wasser (§. 132. II. b. α.).

3. Die in 2. erhaltene Lösung neutralisirt man vorsichtig mit Salzsäure, erhitzt, um die Kohlensäure auszutreiben, verdampft zur Trockne, scheidet die **Kieselsäure** ab (§. 140. II. a.) und bestimmt im Filtrate die **Schwefelsäure** (§. 132).

4. Den in 2. gebliebenen Rückstand löst man in verdünnter Salzsäure, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salzsäure, scheidet den **Rest der Kieselsäure** ab (§. 140. II. a.) und fällt aus dem Filtrate durch Ammon Eisenoxyd und Thonerde (§. 161. 4.). Nach mässigem Auswaschen löst man den Niederschlag wieder in Salzsäure, erhitzt, fällt neuerdings mit Ammon, filtrirt, trocknet, glüht und bestimmt **Eisenoxyd und Thonerde** nach §. 160. B. 12.

5. Die in 4. erhaltenen, die alkalischen Erden enthaltenden Filtrate neutralisirt man mit Salzsäure, erhitzt und fügt verdünnte Schwefelsäure in geringem Ueberschusse zu. Nachdem sich der Niederschlag völlig abgesetzt hat, giesst man die überstehende Flüssigkeit durch ein Filter

(Filtrat I.). Sobald dies geschehen, behandelt man — ohne vorher zu waschen — sowohl den im Becherglas gebliebenen Hauptniederschlag als den auf das Filter gelangten mit kohlensaurem Ammon (§. 154. B. 3.). Der das Filter enthaltende Trichter wird zu dem Ende verschlossen. Nach 12 Stunden öffnet man den Verschluss, lässt die Flüssigkeit ablaufen, filtrirt nun auch den Inhalt des Becherglases (Filtrat II.), sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wäscht ihn aus und behandelt ihn mit ganz verdünnter Salzsäure. Die ablaufende Flüssigkeit vereinigt man mit Filtrat I. und II., den Niederschlag von nun reinem schwefelsaurem Baryt aber trocknet und wägt man und berechnet daraus den Baryt.

6. Die in 5. erhaltenen vereinigten Filtrate concentrirt man stark, sorgt, dass die Flüssigkeit eben sauer ist, fügt 4 Vol. Alkohol zu, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus und trennt schliesslich im Niederschlage Strontian und Kalk durch schwefelsaures Ammon (§. 154. B. 5.).

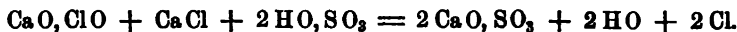
7. Calciumverbindungen.

A. Phosphorsaurer Kalk (Phosphorit etc.)
(vergl. V. Analyse der Düngerarten).

B. Chlorkalk.

§. 233.

Der im Handel vorkommende Chlorkalk (Bleichkalk) enthält unterchlorigsauren Kalk, Chlorcalcium und Kalkhydrat. Die beiden letzteren sind zum grössten Theil mit einander zu basischem Chlorcalcium verbunden. In frisch bereitetem, vollkommen normalem Chlorkalke steht unterchlorigsaurer Kalk zu Chlorcalcium in dem Verhältnisse wie 1 Aeq. zu 1 Aeq. Solcher Chlorkalk liefert mit verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht seinen ganzen Gehalt an Chlor als freies Chlor; denn



$$CaO,ClO + CaCl + 2HO,SO_3 = 2CaO,SO_3 + 2HO + 2Cl.$$

Wird Chlorkalk aufbewahrt, so ändert sich allmählich das Verhältniss zwischen unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium, jener nimmt ab, dieses zu; es ist daher schon aus diesem Grunde und abgesehen von anfänglicher Verschiedenheit natürlich, dass der Chlorkalk des Handels von ungleicher Beschaffenheit ist und beim Behandeln mit Säuren bald mehr, bald weniger Chlor liefert. Da nun letzteres allein seinen Werth bedingt, und da der Chlorkalk Gegenstand einer ausgebreiteten Fabrikation und eines bedeutenden Handels ist, so fühlte man bald das Bedürfniss einfache Mittel kennen zu lernen, welche den Werth des Chlorkalks, d. h.

seinen Gehalt an wirkendem Chlor, zu erkennen gäben. Die Gesammtheit dieser Methoden pflegt man unter der Benennung Chlorometrie (Chlorimetrie) zusammenzufassen.

Die Anzahl der chlorometrischen Methoden ist so gross, dass ich darauf verzichte, alle in Vorschlag gekommenen hier anzuführen. Ich begnüge mich damit, diejenigen zu beschreiben, welche sich entweder durch leichte Ausführung oder besondere Sicherheit im Resultate auszeichnen.

Die Methode von Gay-Lussac, welche auf Ueberführung von arseniger Säure in Arsensäure in salzsaurer Lösung beruht, und wobei Indigolösung als Indicator dient, habe ich in die sechste Auflage nicht mehr aufgenommen, weil sie durch die Penot'sche Methode in Bequemlichkeit der Ausführung wie in Genauigkeit des Resultates übertroffen wird.

Bevor ich zur Beschreibung der Methoden übergehe, mache ich darauf aufmerksam, dass man die Resultate der Chlorkalkprüfung in verschiedener Weise auszudrücken pflegt. Während man nämlich in der Wissenschaft einen Chlorkalk gewöhnlich in der Art charakterisirt, dass man seinen Gehalt an wirksamem Chlor in Gewichtsprocenten angibt, taxirt und verkauft man denselben im praktischen Leben in der Regel nach chlorometrischen Graden. Diese von Gay-Lussac herrührende Bezeichnungsweise gibt an, wieviel Liter Chlorgas von 0° und 0,76 Met. Druck in 1000 Grm. Chlorkalk enthalten sind.

Beide Bezeichnungen lassen sich leicht auf einander zurückführen, da man ja weiss, dass 1 Liter Chlorgas von 0° und 0,76 Met. 3,1698 Grm. wiegt.

So enthält z. B. ein Chlorkalk von 90° $3{,}1698 \times 90 = 285{,}282$ Grm. Chlor in 1000 Grm., also 28,53 in 100, und ein Chlorkalk, welcher 34,2 Gewichtsprocente Chlor enthält, hat 107,9 Grade, denn da 100 Grm. 34,2 Grm. Chlor enthalten, enthalten 1000 Grm. 342. Diese sind aber $= \frac{342}{3{,}1698}$, d. i. $= 107{,}9$ Liter.

Bereitung der Chlorkalklösung.

Die Bereitung der Chlorkalklösung geschieht für alle Methoden am besten auf gleiche Art und zwar zweckmässig auf folgende:

Man wägt 10 Grm. Chlorkalk, reibt ihn mit wenig Wasser fein ab, setzt nach und nach mehr Wasser zu, schlämmt in den 1 Liter fassenden Messkolben, reibt den Rückstand wieder mit Wasser ab, spült zuletzt den Inhalt der Reibschale sorgfältig in den Kolben, füllt ihn bis zur Marke, schüttelt die milchige Flüssigkeit und wendet sie geradezu, d. h. ohne sie absiten zu lassen, an. So oft man neue Portionen derselben abmisst, schüttelt man zuvor um. Man erhält auf diese Art viel constantere und richtigere Resultate, als wenn man, wie dies zuweilen vorgeschrieben

wird, die Lösung absitzen lässt und nur den geklärten Theil verwendet. Man kann sich von dem Gesagten leicht überzeugen, wenn man zwei Versuche, den einen mit der klaren abgegossenen Lösung, den anderen mit der rückständigen trüben Mischung macht. So zeigte z. B. bei directen Versuchen die abgegossene Lösung einen Gehalt des Chlorkalks von 22,6, die rückständige Mischung von 25,0, — die gleichförmig gemischte von 24,5 Proc.

Von der so bereiteten Chlorkalklösung entspricht 1 CC. 0,01 Grm. Chlorkalk.

Rud. Wagner *) empfiehlt die Chlorkalklösung durch Schütteln zu bereiten. Er lässt 10 Grm. Chlorkalk mit gröblich gepulvertem Glas (etwa zerbrochene Glasstäbe von 5 bis 10 Mm. Länge) und Wasser in einer Mischflasche aus starkem Glase zusammenschütteln, bis der Chlorkalk vollständig zertheilt ist. Das Volumen der Glasstücke wird vorher in einem Messcylinder bestimmt, in dem man sie mit einer gemessenen Menge Wasser übergiesst. — Die milchige Flüssigkeit wird sammt den Glasstückchen in eine Literflasche gespült, darin bei 17,5° C. zu 1 Liter verdünnt, dann noch ein dem Volumen der Glasstücke gleiches Volum Wasser zugefügt und geschüttelt. Auch von dieser Chlorkalklösung entspricht somit 1 CC. 0,01 Grm. Chlorkalk.

A. Methode von Penot **).

Dieselbe gründet sich ebenso wie das ältere Gay-Lussac'sche Verfahren auf die Ueberführung der arsenigen Säure in Arsensäure, aber sie lässt dieselbe in alkalischer Lösung vollbringen. Zur Erkennung der beendigten Reaction bedient man sich des Jodkaliumstärkepapiers.

a. *Bereitung des Jodkaliumstärkepapiers.*

Der ursprünglich von Penot angegebenen Methode ist die folgende Bereitungsweise vorzuziehen:

Man rührt 3 Grm. reine Kartoffelstärke mit 250 CC. kalten Wassers an, kocht damit unter Umrühren, fügt die Lösung von 1 Grm. Jodkalium und 1 Grm. krystallisirtem kohlensaurem Natron hinzu, verdünnt das Ganze auf 500 CC., tränkt mit dieser Lösung Streifen feinen weissen Druckpapiers, lässt dieselben trocknen und bewahrt sie in einem verschlossenen Glase auf.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 223.

**) Bulletin de la société industrielle de Mulhouse 1852. Nr. 118, — Dingler's polyt. Journ. 127. 134.

b. *Bereitung der Lösung von arseniger Säure.*

Man löst 4,425 Grm. reine arsenige Säure *) mit 13 Grm. reinem, krystallisirtem kohlensaurem Natron *) und 600 bis 700 CC. Wasser in der Wärme auf und verdünnt die erkaltete Lösung mit Wasser genau auf 1 Liter. Jeder Cubikcentimeter enthält alsdann 0,004425 Grm. arsenige Säure, entsprechend 1 CC. Chlorgas von 0° und 760 Mm. Druck **).

c. *Ausführung.*

Man misst 50 CC. der nach obiger Vorschrift bereiteten Chlorkalklösung mittelst einer Pipette ab, bringt sie in ein Becherglas und lässt nun aus einer 50 CC. fassenden Bürette von der nach b. bereiteten Arsenlösung unter stetem Umrühren langsam, zuletzt tropfenweise zufliessen, bis ein Tropfen der Chlorkalklösung, auf das Jodkaliumstärkepapier gebracht, dies eben nicht mehr blau färbt. Dieser Punkt ist sehr leicht und sicher zu treffen, da die allmählich schwächer werdende Färbung des jodirten Papiers darauf hinweist, dass derselbe bald erreicht ist, und dass man somit die Probeflüssigkeit nur noch tropfenweise zusetzen darf. — Die Anzahl der verbrauchten $^1/_2$ CC. gibt geradezu die chlorometrischen Grade (die Liter Chlorgas im Kilogramm Chlorkalk) an, wie sich aus folgender Betrachtung ergibt. Gesetzt, wir hätten 40 CC. Arsenlösung verbraucht, so enthält der zum Versuch verwandte Chlorkalk 40 CC. Chlorgas. Die abgemessenen 50 CC. Chlorkalklösung entsprechen aber 0,5 Grm. Chlorkalk. Da nun 0,5 Grm. 40 CC. Chlorgas enthalten, so enthalten 1000 Grm. 80000 CC. = 80 Liter. Diese Methode gibt sehr übereinstimmende und gute Resultate und eignet sich namentlich für Fabriken, in denen man die Anwendung der giftigen arsenigen Säure nicht scheut.

---

*) Die arsenige Säure muss namentlich auch ganz frei sein von Schwefelarsen und das kohlensaure Natron von Schwefelnatrium, schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Natron, sonst hält sich die Lösung nicht unverändert. Indem nämlich diese Verbindungen in der alkalischen Flüssigkeit Sauerstoff aufnehmen, veranlassen sie, dass auch die arsenige Säure nach und nach in Arsensäure übergeht (Fr. Mohr, dessen Lehrbuch der Titrirmethode, fünfte Aufl. S. 321). — Ich halte es jedenfalls für zweckmässig, die Penot'sche Lösung in kleinen, mit Glasstopfen verschlossenen und ganz angefüllten Flaschen aufzuheben und zu jeder Versuchsreihe ein neues Fläschchen zu verwenden.

**) Penot hat 4,44 Grm. arsenige Säure angegeben; aber nach den jetzt als richtig anerkannten Aequivalenten und dem als richtig angenommenen Gewicht eines Liters Chlorgas ist die Zahl auf 4,425 zu setzen, nach folgendem Ansatze:

70,92 (2 Aeq. Chlor) : 99 (1 Aeq. AsO_3) = 3,1698 (Gewicht von 1 Liter Chlorgas) : x . x = 4,425,

d. h. gleich der Menge, welche durch 1 Liter Chlorgas oxydirt wird.

B. Modification der Penot'schen Methode von Fr. Mohr*).

Das Princip dieser Modification ist folgendes: Man misst von der Chlorkalklösung eine bestimmte Menge ab, setzt eine gemessene Menge einer titrirten Lösung von arsenigsaurem Kali zu bis zum Vorwalten und bestimmt den Ueberschuss der zugesetzten Lösung des arsenigsauren Kalis mit Jodlösung (§. 127. 5.).

Mohr wendet an:

Zehntel-arsenigsaure Kalilösung und eine dieser gleichwerthige Zehntel-Jodlösung. — Erstere bereitet man, indem man 4,95 Grm. (die Hälfte des Zehnteläquivalents, weil 1 Aeq. AsO_3 durch 2 Aeq. Jod in AsO_5 übergeführt wird) reine arsenige Säure im zerriebenen Zustande in einer Kochflasche mit 5 bis 10 Grm. doppelt-kohlensaurem Kali und etwa 200 CC. Wasser unter Umschütteln längere Zeit digerirt, bis der grösste Theil der arsenigen Säure gelöst ist. Man giesst alsdann die klare Flüssigkeit in eine Literflasche ab und löst auch noch den Rest der arsenigen Säure in Wasser unter Zusatz kleiner Mengen doppelt-kohlensauren Kalis, dann fügt man noch 20 bis 25 Grm. doppelt-kohlensaures Kali zu, bringt auf 1 Liter und schüttelt. — 1 CC. entspricht 0,003546 Grm. Chlor, d. h. die in 1 CC. enthaltene arsenige Säure wird durch 0,003546 Grm. Chlor in Arsensäure übergeführt.

Die Jodlösung stellt man dar, indem man 6,4 Grm. Jod mit Hülfe von etwa 9 Grm. Jodkalium in Wasser zu 500 CC. löst, die Lösung auf die der arsenigen Säure stellt (§. 127. 5.) und sie dann bis zur Gleichwerthigkeit verdünnt.

Bei der Chlorkalkprüfung wendet man zweckmässig 50 CC. der nach obiger Vorschrift bereiteten Chlorkalklösung an, fügt von der Auflösung des arsenigsauren Kalis zu, bis ein Tropfen der Flüssigkeit auf Jodkaliumstärkepapier keinen blauen Fleck mehr gibt, verdünnt mit etwa 150 bis 200 CC. Wasser, fügt eine kalt bereitete Lösung von doppelt-kohlensaurem Ammon, Stärkelösung, dann von der Jodlösung zu, bis die blaue Farbe des Jodamylums eingetreten ist und auch dann bleibt, wenn man noch etwas der Lösung des kohlensauren Ammons zufügt. Man zieht die Cubikcentimeter Jodlösung von denen der Lösung des arsenigsauren Kalis ab und erfährt so, wieviel Cubikcentimeter der letzteren Lösung durch den Chlorkalk oxydirt worden sind. Diese Cubikcentimeter, multiplicirt mit 0,003546, liefern den Gehalt an Chlor in 0,5 Grm. des Chlorkalks.

Dieses Verfahren gibt gute Resultate, wird aber sicher die in der Ausführung einfachere und ebenso genaue Penot'sche Methode nicht verdrängen.

---

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode 5. Aufl. S. 321.

C. Jodometrische Methoden.

In seiner Abhandlung „Ueber eine volumetrische Methode von sehr allgemeiner Anwendbarkeit" *) machte Bunsen darauf aufmerksam, man könne unterchlorigsaure Salze und namentlich auch Chlorkalk sehr gut in der Art analysiren, dass man die Lösung des Salzes mit Jodkaliumlösung im Ueberschuss versetzt, Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction zufügt und dann das Jod volumetrisch bestimmt. Zu diesem Ende wendet Bunsen bekanntlich eine wässerige Lösung von schwefliger Säure an. Später zogen die meisten Chemiker das von H. Schwarz **) zur Jodbestimmung zuerst in Vorschlag gebrachte unterschwefligsaure Natron der wässerigen Lösung der schwefligen Säure vor, und so bildete sich die jodometrische Methode aus, welche §. 146 beschrieben ist. Diese „combinirte Methode" der Jodbestimmung, wie ich sie a. a. O. genannt habe, hat namentlich auch R. Wagner ***) zur Chlorkalkprüfung empfohlen. Fr. Mohr †) hat die Wagner'sche Methode für ungenau erklärt, Cl. Winkler ††) aber zeigte, warum Mohr abweichende Resultate erhalten hatte und bewies — wie dies auch Wagner schon gethan hatte — dass die jodometrische Methode, richtig ausgeführt, auch bei Verwendung unterschwefligsauren Natrons vortreffliche Resultate gibt. Dieses Urtheil kann ich nur bestätigen. Ich rathe, die Methode auf folgende Weise auszuführen:

Man bringt 10 CC. der nach obiger Vorschrift bereiteten Chlorkalklösung (enthaltend 0,1 Grm. Chlorkalk) in ein Becherglas, fügt etwa 100 CC. Wasser, dann ungefähr 6 CC. der nach Bd. I, S. 489. γ. bereiteten Jodkaliumlösung zu (enthaltend 0,6 KJ), säuert mit Salzsäure an und bestimmt das ausgeschiedene Jod nach §. 146. — Da 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Chlor entspricht, ergibt sich die Rechnung leicht.

R. Wagner empfiehlt auf 1 Grm. Chlorkalk — gelöst in 100 CC. Wasser — 2,5 Grm. Jodkalium zu verwenden und lässt nur Salzsäure zusetzen bis zur schwach sauren Reaction. Ist auch ein unnöthig grosser Ueberschuss von Salzsäure nicht zu empfehlen, so braucht man doch beim Ansäuern keineswegs sehr ängstlich zu sein. Winkler (a. a. O.) erhielt ganz dieselben Resultate, gleichgültig ob er zu 10 CC. Chlorkalklösung — versetzt mit gleichen Mengen Jodkalium — 1, 5, 10 oder 20 CC. Salzsäure fügte.

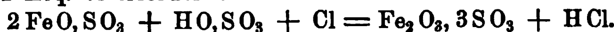
D. Methode von Otto.

Das Princip dieses Verfahrens ist folgendes:

2 Aeq. schwefelsaures Eisenoxydul geben, wenn sie bei Gegenwart

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 86. 277. — **) Dessen Anleitung zu Maassanalysen, Nachträge, Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn 1853, S. 21. — ***) Dingl. polyt. Journ. 154. S. 146 u. 176. S. 131. — †) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 2. Aufl. 1. 254, — auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 311 — ††) Dingl. polyt. Journ. 143. 198.

von Wasser und freier Schwefelsäure mit Chlor zusammenkommen, 1 Aeq. schwefelsaures Eisenoxyd und 1 Aeq. HCl, und zwar ist zu dieser Umsetzung 1 Aeq. Cl erforderlich:



$$2\,FeO,SO_3 + HO,SO_3 + Cl = Fe_2O_3,3\,SO_3 + HCl.$$

2 Aeq. FeO,SO_3 = 152 oder (auf krystallisirten Eisenvitriol bezogen) 2 (FeO,SO_3,HO + 6 aq.) = 278 entsprechen 35,46 Chlor, d. i. in anderem Ausdrucke 0,7839 Grm. krystallisirter Eisenvitriol entsprechen 0,1 Grm. Chlor.

Das schwefelsaure Eisenoxydul zu diesen Versuchen bereitet man am besten also:

Man löst rostfreie Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen, auf, filtrirt die noch warme Lösung ab und lässt sie in Weingeist tropfen, und zwar in etwa das doppelte Volumen. Der Niederschlag ist $FeO,SO_3 + HO$ + 6 aq. Man sammelt ihn auf einem Filter, süsst ihn mit Weingeist aus und lässt ihn, auf Fliesspapier ausgebreitet, an der Luft trocknen. Wenn er nicht mehr nach Weingeist riecht, hebt man ihn in gut verschlossenen Gefässen auf.

Ausführung des Versuchs.

Man löst 3,1356 Grm. (d. h. 4 × 0,7839 Grm.) des gefällten Eisenvitriols in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu 200 CC. auf, nimmt 50 CC., entsprechend 0,7839 Grm. Vitriol, mittelst einer Pipette heraus, verdünnt mit 150 bis 200 CC. Wasser, säuert die Lösung mit reiner Salzsäure hinlänglich an und tröpfelt nun von der nach obiger Vorschrift bereiteten, frisch geschüttelten, in einer 50 CC. fassenden Bürette befindlichen Chlorkalklösung so lange zu, bis alles schwefelsaure Eisenoxydul in Oxydsalz übergeführt ist. — Um diesen Punkt zu treffen, bedient man sich eines Tellers, welchen man mit einer Auflösung von Ferridcyankalium besprengt hat, und prüft zuletzt, wenn man sich dem Ziele nähert, nach Zusatz von je zwei Tropfen Chlorkalklösung, ob die Eisenlösung das Ferridcyankalium noch blau färbt, indem man mit dem Rührstabe ein wenig derselben mit einem auf dem Teller befindlichen Tropfen vereinigt. Ist das Ziel erreicht, so liest man ab, wie viel Chlorkalklösung man verbraucht hat. Die verbrauchte hat 0,1 Grm. Chlor enthalten.

Auch diese Methode gibt ganz gute Resultate, vorausgesetzt, dass der Eisenvitriol oxydfrei und trocken ist.

Modificationen dieser Methode.

1. Statt des Eisenvitriols kann man sich mit bestem Erfolge auch einer Eisenchlorürlösung bedienen, welche man durch Auflösung von Eisendraht in Salzsäure (nach Bd. I, S. 280. β.) bereitet hat. Löst man 0,6316 Grm. reines metallisches Eisen, das heisst 0,6341 Grm. Blumendraht

(in welchem 99,6 Proc. Eisen angenommen werden können) zu 200 CC., so hat man eine Lösung von ganz demselben Eisengehalt, wie die oben genannte Vitriollösung, d. h. 50 CC. derselben entsprechen 0,1 Grm. Chlor. Da es aber unbequem ist, eine bestimmte Menge Eisendraht abzuwägen, so wäge ich lieber etwa 0,15 genau ab, löse, verdünne auf etwa 200 CC., oxydire mit der nach obiger Vorschrift bereiteten Chlorkalklösung und berechne das Chlor nach dem Ansatze: 56 : 35,46 = das angewandte Eisen : x. Das gefundene x ist dann gleich dem in der verbrauchten Chlorkalklösung enthaltenen Chlor.

Diese Methode gibt gute Resultate. Ich habe sie hauptsächlich deshalb angeführt, weil man bei ihrer Anwendung ganz unabhängig von titrirten Flüssigkeiten ist. Sie empfiehlt sich daher namentlich zur Controle und vorzüglich dann, wenn man einmal eine oder zwei Prüfungen zu machen hat.

2. Anstatt das Eisenoxydul oder Chlorür durch den Chlorkalk geradezu zu oxydiren, kann man mit gutem Erfolge auch also operiren. Man wägt etwa 0,3 Grm. Blumendraht genau ab, löst im Kohlensäurestrom zu Chlorür, verdünnt die noch stark saure Lösung auf 200 bis 300 CC., lässt 50 CC. der nach obiger Vorschrift bereiteten Chlorkalklösung aus einer Bürette unter Umrühren langsam zufliessen, und bestimmt zuletzt die Menge des noch unoxydirten Eisens (des aus Chlorür noch nicht in Chlorid übergeführten) mit einer Lösung von saurem chromsaurem Kali, Bd. I, S. 281. b. (Bei Anwendung von Chamäleonlösung zu letzterem Zwecke müsste, da die Lösung Chlorwasserstoff enthält, das Bd. I, S. 281. γ. Gesagte genau berücksichtigt werden.) Man erfährt so die Menge des durch den Chlorkalk oxydirten Eisens und somit nach dem in 1. mitgetheilten Ansatze das Chlor.

Mit den angeführten ist die Reihe guter chlorometrischer Methoden keineswegs erschöpft. — Man kann z. B. mit vollkommen gutem Erfolge statt einer Eisenoxydullösung von bekanntem Gehalte, wie dies E. Davy *) empfiehlt, eine titrirte Lösung von Ferrocyankalium verwenden. Nachdem man die Chlorkalklösung zu dem überschüssigen Ferrocyankalium gebracht hat, säuert man mit Salzsäure an und bestimmt den Rest des Ferrocyankaliums mittelst chromsauren Kalis. Das Ende der Reaction ist erreicht, wenn ein herausgenommener Tropfen, mit verdünntem Eisenchlorid auf einer Porzellanplatte zusammengebracht, sich nicht mehr blau oder grün färbt. — Die Bestimmung des noch vorhandenen Ferrocyankaliums kann ebensogut und bequemer mit einer Lösung von übermangansaurem Kali vollführt werden, B. I. S. 498. g.

Man kann ferner den Chlorkalk zu einer überschüssigen sauren Eisenchlorürlösung setzen, das entstandene Eisenchlorid mittelst Zinn-

*) Phil. Magaz. (4) XXI. 214.

chlorürs nach Bd. I, S. 288. b. α. bestimmen und für je 1 Aeq. entstandenes Eisenchlorid 1 Aeq. Chlor in Rechnung bringen ($2\,Fe\,Cl + Cl = Fe_2\,Cl_3$). Die Eisenchlorürlösung darf anfangs kein Eisenchlorid enthalten, — enthält sie solches, so ist es zuvor zu bestimmen (vergl. Bd. I, S. 521).

C. Essigsaurer Kalk.

§. 234.

Die essigsauren Kalke, welche durch Neutralisation rectificirten oder auch rohen Holzessigs mit Kalkhydrat und Abdampfen der Lösungen erhalten werden und welche bekanntlich die Zwischenproducte zwischen dem Holzessig und der reinen Essigsäure oder reinen essigsauren Salzen darstellen, kommen in Masse in den Handel und müssen, da ihr Gehalt ein wechselnder ist, zur Beurtheilung ihres Werthes stets auf ihren Gehalt an Essigsäure geprüft werden.

Die Präparate bestehen aus essigsaurem Kalk, dem kleine Mengen propionsauren, buttersauren Kalkes etc. beigemischt sind, aus in Wasser löslichen Verbindungen empyreumatischer Stoffe mit Kalk und aus beim Behandeln mit Wasser ungelöst zurückbleibenden empyreumatischen Substanzen, denen meist etwas kohlensaurer Kalk, etwas Thon etc. beigemischt ist. Ausserdem enthalten sie wechselnde Mengen Wasser.

Bei der Prüfung der essigsauren Kalke werden in der Regel die kleinen Mengen Propionsäure, Buttersäure etc. mit der Essigsäure bestimmt und als solche in Rechnung gebracht. Sollte es sich in besonderem Falle darum handeln, die Menge dieser Säuren gesondert zu bestimmen, so empfiehlt sich das von E. Luck angegebene Verfahren *).

Von den Methoden, welche ich im Folgenden beschreibe, eignet sich die erste für essigsaure Kalke jeder Art, die beiden anderen aber nur für die reineren Sorten.

I. Destillationsverfahren **).

a. Man bringt in ein tubulirtes Retörtchen die abgewogene Durchschnittsprobe des zu prüfenden essigsauren Kalkes (etwa 5 Grm.), fügt 50 CC. Wasser und 50 CC. gewöhnliche (von Salpetersäure freie) Phosphorsäure von etwa 1,2 specif. Gew. zu, stellt das Retörtchen in ein kleines Sandbad, richtet den Hals des Retörtchens etwas aufwärts, verbindet denselben durch eine stumpfwinkelig gebogene Glasröhre mit einem kleinen Kühlapparat und destillirt bei gelinder Erhitzung bis fast zur Trockne, indem man Sorge trägt, dass das Destillat ohne Verlust aufgefangen wird. Als Vorlage dient ein 250 CC. fassender Messkolben. Den auf-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 184.

**) R. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 315.

wärts gerichteten Theil des Retortenhalses umgibt man zweckmässig mit einer Papierhülle. Nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt in der Retorte mit 50 CC. Wasser, destillirt wieder fast zur Trockne und wiederholt dieselbe Operation noch ein drittes Mal. Man verdünnt nun das Destillat bis zur Marke, schüttelt und bestimmt in je 50 oder 100 CC. mittelst Normalnatronlauge den Gehalt an freier Säure (§. 215). Bevor man aus der verbrauchten Natronlauge die Menge der Essigsäure berechnet, prüft man eine Probe des Destillates mit Silberlösung. Entsteht nur ein schwaches Opalisiren, wie dies in der Regel der Fall ist, so kann obige Rechnung ohne Weiteres ausgeführt, d. h. so können — nach Umrechnung vom Theil aufs Ganze — für je 100 CC. verbrauchte Natronlauge 6 Grm. Essigsäurehydrat oder 7,9 Grm. wasserfreier essigsaurer Kalk in Rechnung gebracht werden. Brächte dagegen ausnahmsweise Silberlösung einen irgend erheblichen, in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Niederschlag hervor, so müsste die im Destillate enthaltene Salzsäure in einem aliquoten Theile desselben bestimmt und in Gegenrechnung gebracht werden.

b. Kommt man oft in die Lage, essigsaure Kalke nach der Destillationsmethode prüfen zu müssen, so empfiehlt sich die von mir angegebene Dampfdestillationsmethode *). Die kleine tubulirte Retorte wird dabei wie in a. hergerichtet und beschickt Den Kühlapparat nimmt man zweckmässig grösser. Als Vorlage dient ein 500 CC. fassender Messkolben. In den Tubulus des Retörtchens taucht eine im stumpfen Winkel gebogene Glasröhre, welche an ihrem in das Retörtchen reichenden Ende etwas ausgezogen ist. An ihrem anderen Ende befindet sich ein Stück Kautschukschlauch mit Schraubenquetschhahn. Durch diese Röhre wird nach Bedürfniss Wasserdampf eingeleitet.

Zur Herstellung eines genau regulirbaren Wasserdampfstromes eignet sich am besten ein kleines eisernes oder kupfernes Dampfkesselchen mit Sicherheitsventil. Steht ein solches nicht zur Verfügung, so bedient man sich einer Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen. In der einen Bohrung steckt eine rechtwinkelig gebogene Röhre, welche durch das Stückchen Kautschukschlauch mit der den Dampf in das Retörtchen führenden Glasröhre verbunden wird, in der anderen eine zweimal rechtwinkelig gebogene Röhre, deren äusserer Schenkel etwa 25 Cm. lang ist. Dieser taucht in einen starken Probecylinder, der etwa 6 Cm. hoch mit Quecksilber gefüllt ist. Derselbe steht — fest eingefügt in einen grossen Kork — in einem Becherglase mit kaltem Wasser. Man erkennt, dass die letztere Vorrichtung zur Erzeugung von Wasserdampf von einiger Spannung und zugleich als Sicherheitsventil dient und eine beliebige Regulirung des Dampfstromes gestattet.

Man destillirt zunächst bei geschlossenem Quetschhahn bis auf einen kleinen dicklichen Flüssigkeitsrest ab und sorgt dabei durch vorsichtiges

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 172.

Erhitzen, dass die zum Aufschäumen geneigte Flüssigkeit nicht übersteigt. Sobald der Retorteninhalt wieder anfängt zu schäumen, vermindert man die Erhitzung des kleinen Sandbades und lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Schraubenquetschhahns Dampf zu, der natürlich schon die nöthige Spannung haben muss. Man destillirt in dieser Weise weiter, bis die zuletzt übergehenden Tropfen nicht mehr sauer reagiren. Durch gelinderes oder stärkeres Erhitzen des Sandbades und durch mehr oder minder weites Oeffnen des Quetschhahns lässt sich die Operation nach Belieben reguliren und in kürzerer Zeit beendigen, als dies ohne Anwendung von Dampf möglich ist.

c. Auch durch Luftverdünnung lässt sich die nach a. zu bewerkstelligende Destillation beschleunigen. Man muss sich in dem Falle eines Destillationskölbchens und einer tubulirten Vorlage von starkem Glase bedienen, letztere luftdicht mit dem Kühlapparate verbinden und aus dem Tubulus derselben — am bequemsten mittelst einer Wasserluftpumpe — Luft aussaugen, so dass auf der zu destillirenden Flüssigkeit nur noch der Druck von etwa einer halben Atmosphäre lastet. Das Destillationskölbchen kann man in einem Wasserbade erhitzen, welches mit gesättigter Kochsalzlösung gefüllt ist; die ausgesogene Luft lässt man eine etwas Wasser enthaltende U-Röhre passiren (vergl. L. Weigert „über Essigsäurebestimmung im Weine" *).

II. Alkalimetrische Methode.

Man kocht 5 Grm. des zu prüfenden essigsauren Kalkes mit Wasser, filtrirt in einen 250 CC. fassenden Messkolben, wäscht aus, bringt die Flüssigkeit nach dem Erkalten auf 250 CC., schüttelt, misst 100 CC. ab, verdampft dieselben in einer Platinschale, glüht den Rückstand bei Luftzutritt, bis die Kohle verbrannt ist, bestimmt den Kalkgehalt desselben alkalimetrisch (§. 223) und bringt für je 1 Aeq. so gefundenen Kalkes 1 Aeq. Essigsäure in Rechnung.

Bei mit empyreumatischen Stoffen irgend stärker verunreinigtem Salze liefert dieses einfache Verfahren — wie oben bereits erwähnt — ein unrichtiges (und zwar ein zu hohes) Resultat, weil sich im Wasser mit dem essigsauren Kalk auch Verbindungen empyreumatischer Stoffe mit Kalk in merklicher Menge lösen und beim Abdampfen und Glühen ebenfalls kohlensauren Kalk, beziehungsweise Aetzkalk liefern.

III. Combinirte acidimetrische Methode.

Diese von mir vor einigen Jahren **) veröffentlichte Methode beruht auf folgender Grundlage: Fügt man zu dem mit Wasser bis zur Lösung

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 207.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 153.

des Löslichen behandelten essigsauren Kalke Oxalsäure im Ueberschuss, so erhält man im Niederschlage allen Kalk als oxalsauren Kalk, einen Theil der empyreumatischen Stoffe, ferner Thon, Kieselsäure, Sand etc., während die Lösung an sauer reagirenden Substanzen enthält: Die Essigsäure sammt den geringen Mengen ihrer Homologen und den Ueberschuss der Oxalsäure, das heisst den Antheil derselben, welcher nicht mit Kalk in Verbindung getreten ist, — von nicht sauer reagirenden Stoffen finden sich in der Lösung ausserdem empyreumatische Substanzen, welche die Lösung mehr oder weniger gelb bis braun färben.

Bestimmt man somit in der Lösung einerseits die Acidität, das heisst die Summe der Essigsäure (sammt Propionsäure, Buttersäure etc.) und Oxalsäure, mittelst Normallauge, andererseits die Menge der Oxalsäure, so hat man nur die der letzteren entsprechende Normallauge abzuziehen von der im Ganzen verbrauchten, um aus der Differenz die Menge der Essigsäure (sammt Propionsäure, Buttersäure etc.) berechnen zu können.

Dieser Schluss ist selbstverständlich nur richtig, wenn in den essigsauren Kalken andere neutral reagirende essigsaure Salze nicht vorhanden sind, deren Basen in Verbindung mit Oxalsäure sich nicht oder nicht vollständig niederschlagen, wie z. B. essigsaure Magnesia. Da aber jeder Fabrikant von essigsaurem Kalk weiss, welcher Nachtheil ihm aus der Verwendung Magnesia enthaltenden Kalkes zum Sättigen des Holzessigs erwächst, so wird man stark magnesiahaltigen essigsauren Kalken im Handel selten begegnen, — und der aus dem Gehalte eines essigsauren Kalkes an essigsaurer Magnesia möglicher Weise entstehende Fehler, der darin begründet ist, dass man eine zu grosse Menge Oxalsäure, nämlich die Summe der freien und der in Lösung gebliebenen gebundenen Oxalsäure, abzieht von der ermittelten Summe der freien Säuren, und der somit die Menge der in dem Präparate enthaltenen Essigsäure zu niedrig finden lässt, wird nur selten von irgend erheblichem Belange sein.

Ausführung. Wäge genau 5 Grm. des zu untersuchenden essigsauren Kalkes ab, bringe sie in einen Viertel-Literkolben, der auch da eine Marke hat, woselbst er 252,1 CC. fasst, löse in etwa 150 CC. Wasser, füge — ohne zu filtriren — 70 CC. Normaloxalsäurelösung zu, fülle bis zu der 252,1 CC. entsprechenden Marke *), verschliesse mit einem Kautschukstopfen, schüttele gut um, lasse absitzen und filtrire durch ein trockenes Faltenfilter unter Bedeckung des Trichters in eine trockene Kochflasche, bis mindestens 200 CC. Filtrat erhalten worden sind.

1. Nimm 100 CC. des klaren, häufig gelb gefärbten Filtrates, füge etwas Lackmustinctur zu, dann Normalnatronlauge bis vollkommene Neutralität erreicht ist. Da die Färbung der Flüssigkeit den Uebergang aus

*) Die 2,1 CC. (d. h. die Differenz zwischen 252,1 und 250 CC.) entsprechen — soweit dies bei dem nicht genau bekannten Gehalte des essigsauren Kalkes möglich ist — dem Raume, welchen der gefällte oxalsaure Kalk (dessen spec. Gewicht ich zu 2,2202 fand) einnimmt.

Roth in Blau erschwert, ist Lackmus- und Curcumapapier zu Hülfe zu nehmen, um den Punkt der Neutralisation genau festzustellen; auch empfiehlt es sich denselben mehrmals zu bestimmen, indem man nach Beendigung eines Versuches eine kleine gemessene Menge Normalsalzsäure zufügt und dann wieder Normalnatronlauge bis zur Sättigung. Erst wenn auf diese Art übereinstimmende Zahlen erhalten worden sind, darf die Titrirung als beendigt betrachtet werden. Durch Multiplication der gefundenen Cubikcentimeter Natronlauge mit 2,5 erhält man die den 250 CC. Lösung und somit den 5 Grm. Substanz entsprechende Menge.

2. Nimm weitere 100 CC., füge eine Lösung von reinem essigsaurem Kalk zu, lasse in mässiger Wärme absitzen, filtrire den oxalsauren Kalk ab, wasche ihn aus, führe ihn wie üblich (durch gelindes Glühen und Behandeln des Rückstandes mit kohlensaurem Ammon etc.) in kohlensauren Kalk über, multiplicire die erhaltene Zahl mit 50 (siehe unten) und finde so die Zahl der Cubikcentimeter Natronlauge, welche die in den 250 CC. Lösung enthaltene freie Oxalsäure zur Sättigung bedarf. Ziehe diese Zahl ab von der in 1. gefundenen Zahl von Cubikcentimetern Natronlauge und berechne aus dem Reste die in den 5 Grm. Substanz enthalten gewesene Essigsäure (sammt den geringen Mengen Propionsäure, Buttersäure etc.) *).

Scheut man die Wägung des durch gelindes Glühen des oxalsauren Kalkes erhaltenen kohlensauren Kalkes, so kann man den aus 100 CC. des sauren Filtrates durch Fällung mit essigsaurem Kalk erhaltenen oxalsauren Kalk auch stark glühen und im gebliebenen Rückstand den Kalk, mag er darin als Aetzkalk oder kohlensaurer Kalk enthalten sein, durch Titrirung mittelst Normalsalzsäure und Rücktitrirung der frei gebliebenen Salzsäure mit Normalnatronlauge bestimmen (§. 223). — Die Rechnung gestaltet sich alsdann einfach so, dass man von den Cubikcentimetern Normalnatronlauge, welche zur Abstumpfung der freien Säuren

---

*) Die Abkürzung der Rechnung, wie sie in dieser Vorschrift enthalten, das heisst die Thatsache, dass man das Gewicht des aus 100 CC. Filtrat durch gelindes Glühen des oxalsauren Kalkes erhaltenen kohlensauren Kalkes nur mit 50 zu multipliciren braucht, um die Anzahl der Cubikcentimeter Normalnatronlauge zu finden, welche der in den 250 CC. Lösung vorhandenen freien Oxalsäure entsprechen, folgt aus folgenden Ansätzen, aus denen die in 250 CC. enthaltene freie Oxalsäure aus dem in 100 CC. aus oxalsaurem Kalk erhaltenen kohlensauren Kalk (den ich y nennen will) sich berechnet:

$$100 : 250 = y : x,$$

der so für 250 CC. gefundene kohlensaure Kalk (y^1) wird auf Oxalsäure berechnet nach dem Ansatz

$$50 : 36 = y^1 : x,$$

und die so gefundene Oxalsäure auf Normalnatronlauge durch Multiplication mit $\frac{1000}{36}$.

$$y \times \frac{2,5 \times 36 \times 1000}{50 \times 36}$$

ist aber $= y \times 50$.

in 100 CC. Filtrat erforderlich waren, die Cubikcentimeter Normalsalzsäure abzieht, welche zur Neutralisation des aus dem oxalsauren Kalk erhaltenen Kalkes erforderlich waren. Der Rest — multiplicirt mit 2,5 — gibt alsdann geradezu die Menge Natronlauge an, welche der in den 250 CC. Filtrat und somit in der abgewogenen Substanz enthaltenen Essigsäure (sammt Propionsäure, Buttersäure etc.) entspricht.

Die Resultate, welche ich nach dieser Methode erhielt, stimmten bei aus rectificirtem Holzessig dargestellten essigsauren Kalken sehr befriedigend mit denen überein, welche die Destillationsmethode lieferte.

D. Kalksteine, Dolomite, Mergelarten, Cemente etc.

§. 235.

Da die kohlensauren Kalk und kohlensaure Magnesia enthaltenden Mineralien in der Industrie und Landwirthschaft eine höchst wichtige Rolle spielen, so ist ihre Analyse eine in den chemischen Laboratorien häufig vorkommende Arbeit. Je nach dem Gesichtspunkte, von welchem aus die Analyse unternommen wird, gestaltet sich dieselbe auf verschiedene Weise. Für technische Zwecke genügt die Kenntniss der Hauptbestandtheile, den Geologen interessiren auch die in kleiner Menge vorhandenen Stoffe, und der Agriculturchemiker fragt nicht nur nach den Bestandtheilen, sondern auch nach dem Zustande der Löslichkeit in verschiedenen Mitteln, in welchem sie vorhanden sind.

Im Folgenden gebe ich zunächst ein Verfahren an für die vollständige und genaue Analyse der hier in Betracht kommenden Mineralien, sodann werde ich die maassanalytischen Methoden besprechen, welche die rasche Bestimmung des kohlensauren Kalkes (und der kohlensauren Magnesia) gestatten und schliesslich die Analyse der Producte, welche durch Glühen der betreffenden Mineralien erhalten werden, d. h. der gebrannten Kalke und Cemente.

Der quantitativen Analyse lasse man eine genaue qualitative Prüfung vorhergehen.

I. Methode zur vollständigen Analyse.

a. Man pulvert grössere Stücke des Minerals, mengt das Pulver gleichmässig und bringt es in ein gut zu verschliessendes Glas.

b. Man wägt etwa 2 Grm. des gepulverten Minerals zwischen zwei Uhrgläsern ab, trocknet bei 100° C. bis zu constantem Gewicht (die Gewichtsabnahme ist gleich der Feuchtigkeit), bringt dann das Pulver in ein Becherglas, fügt Wasser zu, erwärmt, bedeckt das Becherglas mit einem grossen Uhrglase und fügt nach und nach Salzsäure zu, bis alle kohlensauren Salze eben gelöst sind. Verwendung eines grossen

Salzsäureüberschusses und starkes Erhitzen sind zu vermeiden, damit beigemengter Thon so wenig wie möglich zersetzt wird. Nach längerem gelindem Erwärmen filtrirt man den ungelöst gebliebenen Rückstand auf einem bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus und wägt ihn. Er besteht der Hauptsache nach aus Thon und Sand, kann aber auch abgeschiedene Kieselsäure und humusartige Materien enthalten. Zu genauerer Kenntniss desselben bietet g. Gelegenheit.

c. Die salzsaure Lösung versetzt man mit Chlorwasser, dann mit Ammon in geringem Ueberschuss und lässt bedeckt einige Zeit in mässiger Wärme stehen. Den Niederschlag, welcher — ausser Eisenoxyd-, Manganoxyd- und Thonerdehydrat — in Lösung übergegangene Kieselsäure, etwaige Phosphorsäure und stets auch Spuren von Kalk und Magnesia enthält, filtrirt man ab, wäscht ihn etwas aus, löst ihn aufs Neue in Salzsäure, erhitzt die Lösung, fällt sie, nach Zusatz von Chlorwasser, wieder mit Ammon, filtrirt durch dasselbe Filter, wäscht aus, glüht und wägt. — Erhält man bei Dolomiten bei der ersten Fällung mit Ammon statt eines geringen gelblichen Niederschlages eine starke weisse Fällung (Magnesiahydrat), so enthält die Lösung nicht genug Chlorammonium. Man löst alsdann den Niederschlag, ohne denselben abzufiltriren, durch Salzsäure, fügt Chlorwasser zu und fällt nun wieder mit Ammon.

Zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile des Ammonniederschlages — Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd, Thonerde, Kieselsäure, Phosphorsäure — bietet g. Gelegenheit.

d. Die von der ersten und zweiten Fällung mit Ammon abfiltrirten Flüssigkeiten vereinigt man und bestimmt darin Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (36).

e. In der Regel enthalten die hier in Betracht kommenden Mineralien ausser Feuchtigkeit auch noch eine geringe Menge Wasser, welches beim Trocknen bei 100° nicht entweicht. Zu dessen Bestimmung erhitzt man eine neue Probe des ungetrockneten oder auch des bei 100° getrockneten Minerals in einem Schiffchen, welches in eine Glasröhre von etwa 25 Cm. Länge eingeschoben wird, im Strome trockner Luft und fängt das Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre auf (§. 36). Da manche Mineralien hierbei stäuben, so gibt man der Glasröhre an der Stelle vor dem Schiffchen eine entsprechende Verengerung und bringt daselbst zur Zurückhaltung des Staubes einen lockeren Asbestpfropf an. Röhre, Asbestpfropf und Korke werden, ehe man das Schiffchen mit dem Mineralpulver einschiebt, durch Erhitzen im Luftstrom vollkommen getrocknet. — Hatte man bei 100° getrocknete Substanz angewandt, so gibt die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres den Gehalt an fester gebundenem Wasser direct an. Bei Verwendung ungetrockneten Minerals muss von dem er-

haltenen gesammten Wassergehalt die nach a. gefundene Feuchtigkeit abgezogen werden, um das gebundene Wasser zu finden.

f. Enthält das Mineral von flüchtigen Bestandtheilen nur Wasser und Kohlensäure, so kann man es zur Bestimmung der letzteren mit Boraxglas glühen (Bd. I, S. 443. c.). Von dem hierbei erhaltenen Gewichtsverluste ist bei Verwendung bei 100° getrockneten Minerals nur die Menge des fester gebundenen Wassers (vergl. e.), bei Verwendung ungetrockneten Minerals aber der Gehalt an diesem und an Feuchtigkeit abzuziehen, um die Kohlensäure zu finden. — Kann oder will man dies Verfahren nicht anwenden, so bestimmt man die Kohlensäure nach Bd. I, S. 446. bb., oder am genauesten nach Bd. I, S. 449.

g. Zur Ermittelung einiger in kleinerer Menge vorhandenen Bestandtheile, sowie zur weiteren Analyse des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes und des Ammonniederschlages löst man 10 bis 50 Grm. des ungetrockneten Minerals in verdünnter Salzsäure und zwar genau in derselben Art, welche in b. angegeben worden ist. Die durch gelindes Erwärmen von Kohlensäure befreite Flüssigkeit filtrirt man durch ein gewogenes Filter in einen Literkolben ab, wäscht den Rückstand aus, trocknet ihn bei 100° C. und wägt ihn.

α. Untersuchung des unlöslichen Rückstandes.

aa. Man behandelt einen Theil mit kochender Lösung von reinem kohlensaurem Natron, filtrirt, scheidet aus der Lösung die Kieselsäure ab (§. 140. II. a.) und erfährt so die Menge der im Rückstande vorhandenen in Alkalien löslichen Kieselsäure.

bb. Man glüht einen Theil bei Luftzutritt. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Gehalt an Wasser sammt dem an organischen Stoffen. Im Glührückstande bestimmt man die Kieselsäure und die Basen (§. 140. II. b.). Zieht man von der hierbei sich ergebenden Kieselsäure die in aa. gewonnene ab, so erhält man die in Form von Thon und von Sand vorhandene Kieselsäure. Gilt es — wie bei Beurtheilung hydraulischer Kalke — jene und diese gesondert kennen zu lernen, so muss eine weitere Portion des Rückstandes mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure erhitzt werden (vergl. Analyse der Thone).

cc. Enthält der Rückstand organische Stoffe (Humussubstanzen) in irgend grösserer Menge, so unterwirft man einen Theil desselben der Elementaranalyse (Bd. II, S. 33). Man kann mit Petzholdt*), der in dieser Weise die färbenden organischen Stoffe verschiedener Dolomite bestimmte, annehmen, dass 58 Kohlenstoff 100 organischer Substanz entsprechen. Von dem erhaltenen Wasserstoff sind auf 58 Kohlenstoff 4,5 Wasserstoff in Rechnung zu bringen als zur organischen Substanz ge-

*) Journ. f. prakt. Chem. 63. 194.

hörig, der Rest ist auf im Rückstande enthaltenes Wasser zu berechnen.

dd. Enthält der Rückstand Schwefelkies, vergl. Petzholdt a. a. O., Ebelmen *), Deville **), Roth ***), so schmelze man eine weitere Portion des Rückstandes mit kohlensaurem Natron und Salpeter, weiche mit Wasser auf, verdampfe mit Salzsäure zur Trockne, befeuchte mit Salzsäure, erwärme mit Wasser, filtrire, bestimme die Schwefelsäure im Filtrat und berechne aus deren Menge die des Schwefelkieses †).

β. Untersuchung der salzsauren Lösung.

aa. Man behandelt die Hälfte der auf 1000 CC. gebrachten, gleichförmig gemischten salzsauren Lösung zur Bestimmung der in die Lösung übergegangenen Kieselsäure, zur Bestimmung des Baryts, des Strontians, der Thonerde, des Manganoxyduls, des Eisenoxyds, sowie etwaiger Spuren von Kupferoxyd und anderen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen nach Bd. II, S. 216. B.

bb. Man bestimmt in einem Viertel der salzsauren Lösung die Phosphorsäure nach Bd. II, S. 218. 7.

cc. Das letzte Viertheil der salzsauren Lösung wird zur Bestimmung der Alkalien ††) verwandt. Man versetzt es zu dem Ende mit Chlorwasser, dann mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt den Niederschlag nach längerem Stehen ab, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch Glühen in einer Platinschale und trennt zuletzt die Magnesia von den Alkalien nach Bd. I, S. 548. β. Sollen die Resultate Vertrauen verdienen, so sind die angewandten Reagentien aufs Sorgfältigste zu prüfen, ob sie nicht kleine Mengen von fixen Alkalien enthalten, ebenso muss die Anwendung von Glas- und Porzellangefässen thunlichst vermieden werden.

Sollte der Kalkstein oder Dolomit ein in Salzsäure lösliches schwefelsaures Salz enthalten, so fällt man zunächst durch einen kleinen Ueberschuss von Chlorbaryum die Schwefelsäure aus, lässt absitzen, filtrirt

---

*) Compt. rend. 33. 681.

**) Compt. rend. 37. 1001, — Journ. f. prakt. Chem. 62. 81.

***) Journ. f. prakt. Chem. 58. 84.

†) Ist schwefelsaurer Baryt im Rückstande, so regenerirt sich derselbe wieder beim Abdampfen der aufgeweichten Masse mit Salzsäure. Er bleibt daher auf dem Filter zurück, während die aus dem Schwefel des Schwefelkieses entstandene Schwefelsäure in das Filtrat übergeht.

††) Ob und welche Alkalien in einem Kalksteine enthalten sind, erforscht man am einfachsten nach dem von Engelbach (Annal. d. Chem. u. Pharm. 123. 260) angegebenen Verfahren, d. h. man glüht eine Portion des zerriebenen Kalksteines heftig im Platintiegel über dem Gebläse, kocht mit wenig Wasser aus, neutralisirt mit Salzsäure, fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne und prüft spectralanalytisch. Der durch kohlensaures Ammon abgeschiedene Niederschlag, mit Salzsäure zur Trockne verdampft, kann in gleicher Weise auf Strontian und Baryt geprüft werden.

den nach üblicher Art zu bestimmenden schwefelsauren Baryt ab, und verfährt dann erst zur Bestimmung der Alkalien nach Angabe.

h. Das in g. gefundene Eisen kann in dem Mineral als Oxyd, als Oxydul oder in beiden Oxydationsstufen vorhanden sein. — Um diese Frage zu entscheiden, löst man in einem 250 CC. fassenden Messkolben etwa 10 Grm. des nicht getrockneten Minerals unter Erwärmen in verdünnter Salzsäure (Apparat wie Fig. 80, Bd. I, S. 275). Nachdem man die erkaltete Lösung bis zu 250 CC. verdünnt und geschüttelt hat, lässt man sie absitzen, nimmt 100 CC. mit der Pipette heraus und bestimmt darin den Gehalt an Eisenoxydul nach Penny (Bd. I, S. 281). Ein Gehalt des Minerals an Eisenoxyd ergibt sich eventuell aus der Differenz.

i. Da in Kalkspathen und Arragoniten Fluorverbindungen vorkommen können (Jenzsch *), so darf bei einer genauen Analyse der Kalksteine auch das Fluor nicht unberücksichtigt bleiben. Man behandle daher eine grössere Probe mit Essigsäure, bis der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Magnesia zerlegt sind, verdampfe zur Trockne, bis alle überschüssige Essigsäure entwichen ist und ziehe den Rückstand mit Wasser aus (§. 138. I.). Man hat alsdann das Fluor im Rückstand. Lässt es sich in einer Probe desselben deutlich nachweisen **), so kann man dann eine quantitative Bestimmung nach §. 166. 4. b. versuchen.

k. Enthalten Kalksteine Chlorverbindungen, so behandelt man eine grössere Probe mit Wasser und Salpetersäure in sehr gelinder Wärme, filtrirt und fällt im Filtrat das Chlor durch Silberlösung.

l. Von agriculturchemischem Standpunkte aus ist es oft interessant, genauer zu wissen, wie sich ein Kalkstein oder Mergel zu schwächeren Lösungsmitteln verhält. Man kann alsdann das Mineral zuerst mit Wasser, dann mit Essigsäure, ferner mit Salzsäure behandeln und jede Lösung wie auch den Rückstand getrennt untersuchen. In dieser Weise sind die von C. Struckmann ***) mitgetheilten Mergelanalysen ausgeführt.

m. Um in hydraulischen Kalken den kohlensauren Kalk von den Silicaten zu trennen, hat Deville †) Kochen mit salpetersaurer Ammonlösung vorgeschlagen, welche den kohlensauren Kalk lösen, die Silicate aber nicht zersetzen soll. Gunning ††) fand jedoch, dass bei diesem

*) Pogg. Annal. 96. 145.

**) Siehe meine Anl. zur qual. Analyse, 14. Aufl. §. 146. 6.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 74. 170.

†) Compt. rend. 37. 1001, — Journ. f. prakt. Chem. 62. 81.

††) Journ. f. prakt. Chem. 62. 318.

Verfahren auch die Thonerdekalksilicate unter Abscheidung von Kieselsäure mehr oder weniger zersetzt werden. — Vorläufig ist noch kein Mittel bekannt, welches den angegebenen Zweck absolut genau erreichen lässt.

Wenn auch zuweilen die Behandlung mit verdünnter Essigsäure besonders gut zum Ziele führen kann, so dürfte doch im Allgemeinen die vorsichtige Behandlung mit verdünnter Salzsäure, wie ich sie oben empfohlen habe, am besten zum Ziele führen. Auch C. Knausz *) wandte bei seiner Untersuchung hydraulischer Kalke Salzsäure an.

II. Maassanalytische Bestimmung des kohlensauren Kalkes und der kohlensauren Magnesia (für technische Zwecke).

a. Enthält ein Mineral nur kohlensauren Kalk, so lässt sich die Menge des letzteren aus dem Säurequantum ersehen, welches zu seiner Zersetzung erforderlich ist. Man wählt alsdann das Verfahren, welches §. 223 beschrieben ist **). Derselbe Zweck lässt sich auch in anderer Weise erreichen, indem man, etwa nach Bd. I, S. 446. bb., die Kohlensäure bestimmt, welche das Mineral enthält, und für 1 Aeq. derselben = 22, 1 Aeq. kohlensauren Kalk = 50 in Rechnung bringt.

b. Enthält aber ein Mineral kohlensaure Magnesia neben kohlensaurem Kalk, so erhält man durch beide Verfahrungsweisen Resultate, welche die Menge des kohlensauren Kalkes sammt der der kohlensauren Magnesia angeben, die letztere ausgedrückt durch ihre äquivalente Menge kohlensauren Kalkes (d. h. für je 42 kohlensaure Magnesia findet man 50 kohlensauren Kalk).

Will man daher die Menge des Kalkes und der Magnesia gesondert erfahren, so muss man ausser der vorzunehmenden Gesammtbestimmung auch noch den Kalk oder die Magnesia allein bestimmen. Man kann zu dem Behufe eine der beiden folgenden Methoden wählen.

1. Man versetzt die verdünnte Lösung von 2 bis 5 Grm. des Minerals mit Ammon und oxalsaurem Ammon im Ueberschuss, lässt 12 Stunden stehen und filtrirt alsdann. Man glüht den Niederschlag von oxalsaurem Kalk sammt dem Filter und behandelt den so entstandenen kohlensauren Kalk nach §. 223. Man erfährt so die Menge des Kalkes allein und somit aus der Differenz, nach geeigneter Umrechnung des kohlensauren Kalkes auf kohlensaure Magnesia, die Menge der letzteren. Soll die Trennung des Kalkes von der Magnesia ganz genau ausfallen, so ist doppelte Fällung nöthig (§. 154. 6. a.).

---

*) Gewerbebl. aus Würtemberg 1855. Nr. 4. — Chem. Centralbl. 1855. S. 244.

**) Diese Methode, in etwas veränderter Ausführung, ist zuerst von Bineau vorgeschlagen worden.

2. Man versetzt die Lösung von 2 bis 5 Grm. des Minerals in gewöhnlicher, nicht titrirter Salzsäure (von der man einen möglichst geringen Ueberschuss anwendet) mit einer Auflösung von Kalk in Zuckerwasser, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Hierdurch wird nur die Magnesia gefällt. Man filtrirt sie ab, wäscht sie aus, behandelt sie nach §. 223 und erfährt so die Menge der Magnesia. Zieht man die ihr äquivalente Menge kohlensauren Kalkes ab von dem Resultat der Gesammtbestimmung, so ergibt sich die Menge des vorhandenen kohlensauren Kalkes.

Die Methode 2. ist nur dann zu empfehlen, wenn wenig Magnesia zugegen ist.

III. Analyse der gebrannten Kalke und der Cemente.

Gewöhnliche Kalksteine liefern bei geeignetem Glühen gebrannten Kalk, welcher zur Darstellung von Luftmörtel und zu vielen anderen Zwecken dient, — Kalksteine, welche etwa 25 Proc. Thon oder — allgemeiner ausgedrückt — durch Glühen mit Kalk aufschliessbare Silicate enthalten, liefern bei geeignetem Glühen Cemente. Solche erhält man bekanntlich auch, wenn man statt natürlich vorkommender Thon enthaltender Kalksteine künstlich dargestellte Gemenge von Thon mit Kalk oder kohlensaurem Kalk glüht.

Die Veränderungen, welche beim „Brennen“ der gewöhnlichen, wie auch der Thon enthaltenden Kalksteine eintreten, sind folgende:

Wasser und Kohlensäure werden ausgetrieben, kohlensaures Eisenoxydul und kohlensaures Manganoxydul gehen in Eisenoxyd und Manganoxyd über, organische Materien werden verbrannt oder wenigstens bis auf kleine Kohlenreste zerstört, — vor Allem aber werden beigemengte Silicate aufgeschlossen, so dass ihre Basen in Salzsäure löslich werden, während ihre Kieselsäure beim Behandeln mit Salzsäure sich theilweise löst, theilweise als Hydrat abscheidet. Beigemengter Quarz dagegen erleidet beim Brennen kaum eine Veränderung. — Werden die gebrannten Kalksteine oder die Cemente dem Einflusse der Luft ausgesetzt, so ziehen sie allmählich Wasser und Kohlensäure an.

Ich muss natürlich hier darauf verzichten die technischen Proben zu besprechen, durch welche man die Brauchbarkeit der gebrannten Kalke und der Cemente zu baulichen Zwecken untersucht *), in Betreff der zur Analyse derselben geeignetsten Methode aber mag Folgendes bemerkt werden:

1. Man glühe einige Gramme im Platintiegel über dem Gasgebläse. Der Gewichtsverlust ist gleich Wasser und Kohlensäure.

*) Vorzügliche Anweisung hierzu gibt das Werkchen von Dr. W. Michaelis „Zur Beurtheilung des Cementes“, Berlin, polytechnische Buchhandlung (A. Seidel) 1876.

2. Man bestimme in einer grösseren Probe (etwa 10 Grm.) die Kohlensäure nach Bd. I, S. 449. Das Wasser ergibt sich nun aus der Differenz. — Eventuell kann es auch nach §. 235. I. e. direct bestimmt werden.

3. Man behandelt etwa 5 Grm. mit überschüssiger verdünnter Salzsäure, verdampft in einer Platin- oder Porzellanschale zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt, fügt Wasser zu, filtrirt und wäscht das Ungelöste aus (§. 140. II. a.).

4. Den in 3. erhaltenen Filterinhalt spritzt man, ohne das Filter zu zerstören, in eine Schale ab, kocht mit erneuerten Mengen einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron unter Abfiltriren durch ein im Heisswassertrichter befindliches Filter, bis alle hydratische Kieselsäure gelöst ist (bis einige Tropfen mit Salmiaklösung erhitzt klar bleiben) und wäscht den Rückstand aus. Aus der alkalischen Lösung scheidet man die Kieselsäure nach §. 140. II. a. ab. Der in kohlensaurem Natron unlösliche Rückstand besteht aus Quarzsand und Resten unaufgeschlossener Silicate. Man spritzt ihn in eine Platinschale ab, fügt die Filterasche hinzu, verdampft das Wasser bis auf einen kleinen Rest, fügt nach dem Erkalten Schwefelsäurehydrat hinzu und erhitzt andauernd. Die Basen lösen sich hierbei und die von ihnen abgeschiedene Kieselsäure kann nun durch Behandeln des unlöslichen ausgewaschenen Rückstandes mit einer Lösung von kohlensaurem Natron von dem Quarzsande geschieden werden. In der schwefelsauren Lösung bestimmt man die hier vorhandenen Antheile von Thonerde, Eisenoxyd etc. Sollte durch Behandeln mit Schwefelsäure in offenen Gefässen der Zweck nicht erreicht werden, so erhitzt man mit Schwefelsäure in zugeschmolzener Röhre (Bd. I, S. 466).

5. Die in 3. erhaltene salzsaure Lösung bringt man auf 500 CC. und bestimmt in 250 CC. die Schwefelsäure*), das Kali und Natron (§. 209. 4.), aus den anderen 250 CC. scheidet man Eisenoxyd (Manganoxyd) und Thonerde durch wiederholte Fällung mit Ammon (§. 235. I. c.). Das Filtrat bringt man auf 500 CC. und bestimmt in 250 CC. desselben Kalk und Magnesia (§. 154. 6.).

---

*) Die Cemente enthalten meist solche, vergl. Dr. W. Michaelis „Die hydraulischen Mörtel, insbesondere der Portland-Cement“, Leipzig, bei Quandt u. Händel 1869, p. 89.

8. Aluminiumverbindungen.

A. Thone
(vergl. Siliciumverbindungen, §. 238).

B. Schwefelsaure Thonerde.

§. 236.

Von den Verbindungen der Thonerde gönne ich hier der schwefelsauren Thonerde einen Platz. Sie wird in grossem Maassstabe nach verschiedenen Methoden (in neuerer Zeit namentlich durch Behandlung von aus Kryolith oder Bauxit gewonnenem Thonerdehydrat mit Schwefelsäure) dargestellt, kommt — meist in Gestalt krystallinisch erstarrter Tafeln — von wechselndem Wassergehalt in den Handel, zeigt verschiedene Grade der Reinheit und wird daher öfters Gegenstand chemischer Analyse.

1. Der Gehalt an Wasser, welcher 40 bis 50 Proc. beträgt, kann durch directes Erhitzen nicht genau bestimmt werden, weil das dabei entweichende Wasser sauer reagirt. Will man daher dasselbe aus dem Gewichtsverluste bestimmen, so muss man die schwefelsaure Thonerde (etwa 0,5 Grm.) mit reinem Bleioxyd glühen (§. 35. β.). — Direct lässt sich das Wasser durch Glühen der schwefelsauren Thonerde mit wasserfreiem kohlensaurem Natron bestimmen (§. 225. I.). Zu beachten ist, dass bei beiden Methoden der Wasserbestimmung ausser dem Krystallwasser auch das etwa in saurem schwefelsaurem Alkali oder in Schwefelsäurehydrat enthaltene Wasser gefunden wird.

2. Löse etwa 12 Grm. in Wasser. Bliebe ein unlöslicher Rückstand, so wäre derselbe abzufiltriren, zu glühen und zu wägen. Die Lösung bringe man auf 500 CC.

3. 150 CC. der Lösung verdünne, versetze mit etwas Salzsäure und fälle heiss mit — nur in geringem Ueberschuss zuzusetzendem — Chlorbaryum (§. 132. 1.). Aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryt ergibt sich die Gesammtmenge der Schwefelsäure.

4. Aus dem in 3. erhaltenen Filtrate fällt man zunächst die Thonerde und den Barytüberschuss durch Ammon und kohlensaures Ammon, gewinnt aus dem Filtrate die reinen Chloralkalimetalle (§. 225. II. e.) und bestimmt in diesen eventuell einen Gehalt an Kali. In der Regel enthalten die gegenwärtig im Handel vorkommenden Präparate nur Natron.

5. 100 CC. der in 2. erhaltenen Lösung versetze mit Chlorammonium, fälle mit Ammon (§. 105. a.), löse den mässig ausgewaschenen Niederschlag wieder in heisser Salzsäure und fälle die verdünnte Lösung

wieder mit Ammon. Aus dem Gewicht des gut ausgewaschenen und geglühten Niederschlages ergibt sich die Menge der Thonerde sammt einem etwaigen Gehalt an Eisenoxyd.

6. 200 CC. der in 3. erhaltenen Lösung trage nach und nach in heisse, mässig concentrirte Kali- oder Natronlauge ein, eventuell unter Vermehrung der Lauge, so dass sich der Thonerdehydrat-Niederschlag wieder löst. Nach längerem Erhitzen bleibt in der Regel ein geringer Niederschlag ungelöst. Man verdünnt, filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag in heisser Salzsäure, erhitzt, fällt mit Ammon, erhitzt, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, filtrirt und bestimmt im Filtrate kleine Mengen von Kalk und Magnesia, falls solche zugegen sind. Im Niederschlage aber, der meist noch etwas Thonerde enthält, bestimmt man das Eisenoxyd nach §. 160. A. 2.

7. Berechnet man alle Basen als neutrale schwefelsaure Salze ($Al_2O_3, 3SO_3$, — $Fe_2O_3, 3SO_3$, — NaO, SO_3 etc.) und zieht die Summe der darin enthaltenen Schwefelsäure ab von der in 3. erhaltenen, so bleibt gewöhnlich ein kleiner Rest, welcher — sofern die Menge der schwefelsauren Alkalien genügt — als mit einem entsprechenden Theile derselben zu saurem schwefelsaurem Alkali gebunden zu betrachten ist, im anderen Falle würde der Schwefelsäureüberschuss als Schwefelsäurehydrat aufzuführen sein. Will man die Alkali abstumpfende Schwefelsäure (also die an Thonerde und eventuell an Eisenoxyd gebundene, wie die mit neutralem Alkalisulfat zu saurem Sulfat vereinigte oder frei vorhandene) zur Controle acidimetrisch bestimmen, so muss man nach Bd. II, p. 268. c. verfahren.

9. Silicium-Verbindungen.

A. Analyse natürlicher, insbesondere gemengter Silicate*).

§. 237.

Da die Analyse der durch Säuren vollständig zersetzbaren Silicate in §. 140. II. a., die der durch Säuren nicht zerlegbaren in §. 140. II. b. beschrieben ist, so habe ich hier nur Einiges hinzuzufügen, was sich hauptsächlich auf die Untersuchung gemengter Silicate bezieht, d. h. solcher, welche aus Silicaten beider Arten zusammengesetzt sind (Phonolithe, Thonschiefer, Basalte etc.).

1. Man stellt sich eine gleichförmige, lufttrockene, fein gepulverte Probe dar und bestimmt die Feuchtigkeit durch Trocknen von 1 bis 2 Grm. bei 120° bis zu constantem Gewicht.

*) Vergleiche in meiner Anleitung zur qualitativen Analyse 14. Aufl. §. 205 bis 208. Es ist unerlässlich nöthig, der quantitativen Analyse eine genaue und umfassende qualitative Analyse vorhergehen zu lassen.

2. Man behandelt nun gewöhnlich eine weitere Probe der lufttrockenen Substanz mit mässig concentrirter Salzsäure längere Zeit bei gelinder Hitze, lässt im Wasserbade eintrocknen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu und filtrirt; — öfters aber ist es besser, das Pulver mit verdünnter Salzsäure (von etwa 15 Proc.) einige Tage in gelinder Wärme zu digeriren und dann ohne Weiteres abzufiltriren. — Welche Art der Zerlegung einzuschlagen ist, und ob der hier bezeichnete, zuerst von Chr. Gmelin bei der Analyse des Phonoliths eingeschlagene Weg überhaupt zulässig ist, hängt von der Natur der gemengten Mineralien ab. Je leichter zersetzbar der eine, je weniger zersetzbar der andere Gemengtheil ist, je constanter sich bei verschiedenen Versuchen das Verhältniss zwischen dem ungelösten und gelösten Antheil erweist, und je weniger somit der ungelöst gebliebene Theil bei weiterer Behandlung mit Salzsäure angegriffen wird, um so sicherer kann man die angegebene Art der Zerlegung anwenden.

Man erhält durch dieselbe:

a. eine salzsaure Lösung, in welcher — nach Umständen neben geringen oder aber grösseren Mengen von Kieselsäure — die Basen des zersetzten Silicates als Chlormetalle enthalten sind. Sie werden, eventuell nach Abscheidung der Kieselsäure (§. 140. II. a.) nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden getrennt und bestimmt;

b. einen unlöslichen Rückstand, welcher neben dem unzerlegten Silicat die ausgeschiedene Kieselsäure des zerlegten enthält.

Man trägt letzteren, nachdem er sehr gut mit Wasser ausgewaschen worden ist, dem man zweckmässig einige Tropfen Salzsäure zusetzt, noch feucht in kleinen Portionen in eine in einer Platinschale enthaltene kochende Lösung von kieselsäurefreiem kohlensaurem Natron, erhält einige Zeit im Kochen und filtrirt jedesmal sehr heiss (zweckmässig unter Benutzung eines Heisswassertrichters) durch ein gewogenes Filter ab. Zuletzt spritzt man die letzten Antheile des Rückstandes vollständig in die Schale ab. Sollte dies nicht ganz nach Wunsch gelingen, so äschert man das getrocknete Filter ein, bringt die Asche in die Platinschale und kocht nochmals mit kohlensaurer Natronlösung, bis einige Tropfen der letztablaufenden Flüssigkeit mit überschüssiger Salmiaklösung erwärmt klar bleiben. Man wäscht das Ungelöste erst mit heissem Wasser, dann — um jede Spur anhaftenden kohlensauren Natrons sicherer zu entfernen — mit durch Salzsäure schwach angesäuertem, endlich wieder mit reinem Wasser aus.

Die alkalische Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an und bestimmt die darin enthaltene, dem durch Säure zersetzten Silicate angehörige, Kieselsäure nach §. 140. II. a. Das ungelöste Silicat trocknet man bei 120° C. und wägt. Zieht man dessen Gewicht sammt dem der Feuchtigkeit ab von der genommenen Substanz, so ergibt sich die Menge des zersetzten Silicates im feuchtigkeitsfreien Zustande. — Mit dem ungelösten Silicate verfährt man alsdann genau nach §. 140. II. b.

3. Nicht selten enthalten die bei 120° C. getrockneten Silicate Wasser. Man bestimmt es, indem man die abgewogene Probe des bei 120° C. getrockneten gemengten Silicates (siehe 1.) im Platintiegel oder, bei Anwesenheit von Kohle oder von Eisenoxydul, in einer Röhre glüht, durch welche man einen Strom trockener Luft saugt, um das ausgetriebene Wasser einer gewogenen Chlorcalciumröhre zuzuführen. — Um zu beurtheilen, ob das hierdurch ausgetriebene Wasser dem durch Salzsäure zersetzbaren oder dem unzersetzbaren Silicate angehört, glüht man sodann auch eine bei 120° C. getrocknete Probe des letzteren in gleicher Art. Hätte beispielsweise ein gemengtes Silicat aus 50 Proc. zersetzbarem und 50 Proc. unzersetzbarem Silicat bestanden, und beständen die letzteren aus 47 Theilen wasserfreier Substanz und 3 Thln. Wasser, so würde die Wasserbestimmung des gemengten Silicates 3 Proc., die des unzerlegbaren 6 Proc. liefern, und der Umstand, dass sich 3 : 6 verhält wie das unzerlegbare Silicat (50 Proc.) zum gemengten (100 Proc.), lehrt, dass das zerlegbare beim Glühen kein Wasser abgibt.

Reagiren die sich entwickelnden Wasserdämpfe sauer in Folge entweichenden Chlorwasserstoffs oder Kieselfluors, so menge man die fein geriebene Substanz mit wasserfreiem kohlensaurem Natron, glühe im Strome trockner Luft und fange das Wasser in einem gewogenen Chlorcalciumrohre auf (§. 36). — Die Art, wie diese Wasserbestimmungsweise bei Silicaten am Besten ausgeführt wird, ist von E. Ludwig*) und L. Sipöcz**) eingehend studirt worden. Ersterer glüht das Gemenge in einem ausgebauchten Platinrohre, Letzterer in einem Platinschiffchen. Sipöcz empfiehlt folgende Art der Ausführung: Erhitze 4 Theile kohlensaures Natronkali in einem Platintiegel scharf, lasse auf 50 bis 60° C. erkalten, mische damit das abgewogene, gepulverte und getrocknete Silicatpulver (1 Theil) mittelst eines Platindrahtes innig, bringe die Mischung in ein geräumiges Platinschiffchen und spüle den Tiegel mit etwas kohlensaurem Natronkali nach. Das Schiffchen wird nun — mit einem Deckel mit übergreifenden Rändern lose bedeckt — in die Mitte eines innen glasirten Porzellanrohres von 40 Cm. Länge und 17 Mm. innerem Durchmesser geschoben und dieses in einem Luftbade eine Stunde lang auf 120 bis 130° C. erhitzt. Man setzt es während dieser Zeit auf einer Seite mit einem Gasometer mit vorgelegter Natronkalk- und Schwefelsäureröhre, auf der anderen mit einem Chlorcalciumrohr in Verbindung und leitet einen mässig raschen Luftstrom hindurch. Nachdem hierdurch jede Spur von Feuchtigkeit entfernt, legt man das Rohr in einen Verbrennungsofen so ein, dass die Flammen das Rohr direct berühren können, und vertauscht das Chlorcalciumrohr mit einem

*) Dessen „Untersuchung über die chemische Zusammensetzung des Pyrosmaliths", mineralog. Mittheilungen von G. Tschermak 1875, S. 211 (Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 206).

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 207.

gewogenen U-Rohr, welches mit reiner Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthält. Man regulirt nun den Gasstrom entsprechend und erhitzt allmählich zum schwachen Rothglühen, welches etwa eine halbe Stunde zu unterhalten ist.

Aus Fluorverbindungen enthaltenden Silicaten lässt sich übrigens nach Sainte-Claire Deville und Fouqué*) in der Regel das Wasser durch richtiges Glühen frei von Fluorverbindungen austreiben, indem letztere erst bei weit höherer Temperatur entweichen, als ersteres. Das Fluor entweicht bei stärkerem Glühen alsdann entweder als Fluoralkalimetall oder als Kieselfluor.

4. Zuweilen enthält der durch Salzsäure unzersetzbare Theil des gemengten Silicates kohlige organische Materien. In dem Falle ist es am sichersten, einen aliquoten Theil im Sauerstoffstrome zu behandeln und die erzeugte Kohlensäure zu wägen (§. 178). — Nach Delesse finden sich in den den Silicaten beigemengten organischen Materien stets oder doch meist Spuren von Stickstoff.

5. Ziemlich häufig enthalten die Silicate Beimengungen anderer Mineralien (Magneteisen, Schwefelkies, Apatit, kohlensauren Kalk etc.), die man bald mit blossem oder bewaffnetem Auge entdecken kann, bald nicht. Es ist nicht wohl möglich, ein allgemein gültiges Verfahren für solche Fälle anzugeben; ich bemerke daher nur, dass man zuweilen der Behandlung mit Salzsäure eine solche mit Essigsäure kann vorausgehen lassen. Es gelingt hierdurch namentlich eine Trennung der kohlensauren alkalischen Erden ohne Mühe. Als Beispiele vollständig durchgeführter Untersuchungen dieser Art können die im hiesigen Laboratorium ausgeführten Analysen der Nassauischen Schalsteine von Dollfuss und Neubauer**) gelten.

6. Sind in den Silicaten Schwefelmetalle enthalten, so bestimmt man den Schwefelgehalt nach einer der §. 148. II. A. angegebenen Methoden auf trockenem oder — und dies ist in der Regel vorzuziehen — nassem Wege, oder nach der Methode von Carius (Bd. II, S. 93). Bei den Methoden auf nassem Wege ist zu berücksichtigen, dass, wenn Baryt, Strontian oder Bleioxyd zugegen ist, ein Theil der entstandenen Schwefelsäure sich in dem unlöslichen Rückstande befindet, — beim Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali ist dies nicht der Fall. — Enthält das Silicat neben Schwefelmetall gleichzeitig ein schwefelsaures Salz, so bestimmt man dessen Schwefelsäuregehalt, indem man eine besondere Portion des Silicates mit einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron andauernd kocht, filtrirt und die Schwefelsäure im angesäuerten Filtrat mit Chlorbaryum fällt. Die so ermittelte Menge

*) Compt. rend. 38. 317. — Journ. f. prakt. Chem. 62. 78.

**) Journ. f. prakt. Chem. 65. 199.

Schwefelsäure, abgezogen von der, welche beim Behandeln mit Oxydationsmitteln erhalten wurde, lässt alsdann die dem Schwefel im Schwefelmetall entsprechende finden. — In manchen Fällen ist zur Bestimmung der Schwefelsäure in schwefelsauren Salzen ein Auskochen der Substanz mit Salzsäure dem Kochen mit kohlensaurem Natron vorzuziehen.

7. Das in den Silicaten fast nie fehlende Eisen kann darin als Oxydul oder Oxyd, oder in beiden Oxydationsstufen vorhanden sein. Da die Entscheidung dieser Fragen für die Beurtheilung eines Minerals von grosser Wichtigkeit und die genaue Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden ist, so gehört letzterer Gegenstand zu den oft und viel bearbeiteten. Ich bemerke dazu Folgendes:

a. Die Methode Hermann's, Aufschliessung des Minerals durch Schmelzen mit Borax im Kohlensäurestrom, liefert den Eisenoxydulgehalt zu hoch und ist zu verwerfen (Rammelsberg*), Suida**).

b. In vielen Fällen gelangt man zum Ziel, indem man eine Portion in zugeschmolzener Glasröhre mit Salzsäure oder Schwefelsäure erhitzt (Bd. I, S. 466. ε.) und in der erhaltenen Lösung das Eisenoxydul mit chromsaurem oder übermangansaurem Kali, oder aber das Eisenoxyd mit Zinnchlorür maassanalytisch bestimmt.

c. In den Fällen, in welchen b. nicht zum Ziele führt, oder überhaupt in allen Fällen, kann man eine zum Titriren des Eisenoxyduls oder Oxyds geeignete Lösung durch Aufschliessen der Substanz mit Flusssäure und Schwefelsäure oder Flusssäure und Salzsäure erhalten. Nicht selten genügt schon die Behandlung in offenen Gefässen bei Luftabschluss, vergl. Bd. I, S. 272 ***). — Enthält die Flusssäure reducirende Substanzen (arsenige Säure [C. John †)], Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc.), so muss sie mit übermangansaurem Kali versetzt und aus einer Platinretorte destillirt werden (E. Ludwig). Um diese Operation zu umgehen, empfiehlt Dölter (a. a. O.) nach dem Aufschliessen mit Flusssäure und Schwefelsäure in einer Kohlensäureatmosphäre die Flusssäure und mit ihr die darin enthaltenen reducirenden Schwefelverbindungen zu verdampfen, bevor man titrirt. Hierdurch werden aber die Fehler nicht ausgeschlossen, welche dadurch entstehen, dass die in der Flusssäure vorhandenen reducirenden Substanzen schon bei der Auflösung Eisenoxyd reduciren.

Bei sehr schwer zersetzbaren Silicaten erhitzt man die sehr fein gepulverte Substanz mit reiner Flusssäure und mässig verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren aus böhmischem Kaliglas. Zur

*) Zeitschr. der deutsch. geologischen Gesellsch. 1872. p. 69.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 212.

***) In Betreff anderweitiger Apparate zu diesem Zwecke vergl. Cooke, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 98, — Wilbur u. Whittlesey, daselbst 10. 98, — A. R. Leeds, daselbst 16. 323, — Dölter, daselbst 18. 53.

†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 176.

Erzielung recht genauer Resultate empfiehlt Suida *) neben der eigentlichen Aufschliessung gleiche Quantitäten derselben Flusssäure und Schwefelsäure in einem Stück derselben Glasröhre ganz ebenso zu behandeln und die zur Färbung dieser Flüssigkeit erforderliche Menge übermangansauren Kalis von der abzuziehen, welche man bei der Aufschliessung gebraucht hat.

8. Enthalten Silicate kleine Mengen von Titansäure, wie dies sehr häufig der Fall ist, so muss man besonders vorsichtig sein, dass man dieselbe nicht übersieht.

Hat man die Kieselsäure durch Verdampfen mit Salzsäure abgeschieden, sei es, dass das Silicat durch Salzsäure zerlegt wurde, sei es, dass es vorher mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen worden ist, so findet sich in der Regel die Titansäure zum Theil bei der Kieselsäure, zum Theil in der salzsauren Lösung.

Um zu erfahren, ob die abgeschiedene Kieselsäure Titansäure enthält, behandelt man sie in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure und etwas Schwefelsäure, verdampft, schmelzt einen etwa zurückgebliebenen Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, löst in kaltem Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und scheidet die Titansäure nach der §. 107 pos. 2. angegebenen Methode aus der schwefelsauren Lösung ab.

Die Hauptmenge der Titansäure findet man öfters in der von der Kieselsäure abfiltrirten salzsauren Lösung. Sie schlägt sich, wenn man mit Ammon fällt (§. 161. 4.), zugleich mit Eisenoxyd und Thonerde nieder. In diesem Niederschlage wird sie entweder bestimmt, indem man denselben zuerst im Wasserstoffstrome glüht, das reducirte Eisen durch Digestion mit verdünnter Salpetersäure auszieht (Bd. I, S. 580. 7. a.), den Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, die Schmelze mit kaltem Wasser aufnimmt und die Titansäure durch Kochen fällt (§. 107), — oder, indem man den aus Eisenoxyd, Thonerde und Titansäure bestehenden Niederschlag geradezu mit saurem schwefelsaurem Kali schmelzt, die Schmelze mit kaltem Wasser löst, die Lösung mit kohlensaurem Natron möglichst neutralisirt und mit Wasser so verdünnt, dass in 50 CC. höchstens 0,1 Grm. der Oxyde enthalten ist. Man setzt jetzt der Lösung in der Kälte unterschwefligsaures Natron im schwachen Ueberschusse zu, wartet bis die anfangs violett gewordene Flüssigkeit sich vollständig entfärbt hat und somit alles Eisenoxyd zu Oxydul reducirt ist, erhitzt zum Sieden, erhält darin, bis sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser, trocknet und glüht in einem Porzellantiegel erst bei aufgesetztem Deckel gelinde, zur Verjagung des Schwefels, dann bei Luftzutritt stark. Man erhält so die Thonerde (Chancel **) und Titansäure (A. Stro-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 213.

**) Compt. rend. 46. 987. — Ann. d. Chem. u. Pharm. 108. 237.

meyer*) zusammen, frei von Eisenoxyd, und trennt sie alsdann nach der oben angegebenen Methode. Beim Abscheiden der Titansäure durch Kochen der schwefelsauren Lösung muss sehr umsichtig verfahren werden, vergl. §. 107, sonst wird die Titansäure nicht ganz vollständig ausgefällt, vergl. Riley **). Um bei eisenhaltigen Lösungen sicher durch Kochen reine Titansäure auszufällen, empfehlen G. Streit und B. Franz***) Zusatz eines etwa gleichen Volums Essigsäure.

9. Enthalten Silicate Borsäure, so lässt sich zu deren Bestimmung ausser der Bd. I, S. 650 b. angegebenen Methode auch ein von A. Ditte †) angegebenes Verfahren benutzen, welches sich auf die Abscheidung der Borsäure in Form von borsaurem Kalk gründet, den man aus einem schmelzenden Gemenge von Chlorcalcium, Chlornatrium und Chlorkalium auskrystallisiren lässt, vergl. Nachträge.

10. Die Bestimmung des Chlors, Fluors und der Phosphorsäure in Silicaten ist in den §§. 166 und 167 bereits genau besprochen.

11. Zu den complicirtesten Silicat-Analysen sind die der Meteorite zu rechnen, in welchen neben einer Silicatmasse unverbundene Metalle, Schwefelmetalle, Phosphormetalle und Kohlenmetalle, sowie Chromeisenstein vorkommen. In Betreff ihrer Untersuchung, welche weniger häufig vorkommt, verweise ich auf die Abhandlung über die Analyse des Zsadányer Meteoriten von W. Pillitz ††), in welcher die zweckmässig einzuschlagende Untersuchungsmethode genau mitgetheilt ist.

12. Auch die Analyse des Ultramarins bietet ungewöhnliche Schwierigkeiten. In Betreff der geeignetsten Methode zu ihrer Analyse verweise ich auf Reinhold Hoffmann's umfassende Arbeit über Ultramarin †††).

13. Enthält ein durch Säuren unaufschliessbares Silicat eine Beimengung von Quarz, und soll dessen Menge gesondert bestimmt werden, so verfährt man nach einer der Methoden, welche §. 238. II. f. angegeben sind.

Nach einem von dem beschriebenen Verfahren der Silicat-Analyse etwas abweichenden Gange verfährt man bei der im Folgenden zu beschreibenden Analyse der Thone.

B. Analyse der Thone.

§. 238.

Die Thone, aus der Verwitterung, das heisst der mechanischen Zertheilung und chemischen Zersetzung von kieselsaure Thonerde enthaltenden Gesteinen, namentlich der Feldspathgesteine und Thonschiefer, hervor-

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 113. 127.

**) Journ. of the Chem. Soc. 15. 311, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 70.

***) Journ. f. prakt. Chem. 108. 65, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 388.

†) Annal. Chim. Phys. [5 sér.] 4. 549, — Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 360.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 58.

†††) Ueber Ultramarin 1873. Frankfurt a. M. Druck von R. Baist, — Wagner's Jahresber. 1873, S. 378 ff.

gegangen, stellen — an primärer Lagerstätte — gewöhnlich Gemenge dar von eigentlichem Thon mit Quarzsand oder dem Sande von Feldspathgesteinen etc. und enthalten öfters auch ausgeschiedene, durch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron ausziehbare Kieselsäure. — Finden sich die Thone nicht mehr an ihrem Entstehungsorte, sondern zusammengeflösst, so sind sie meist unreiner und enthalten Beimengungen verschiedener anderweitiger mineralischer Stoffe und in der Regel auch organische Materien.

Da es für die Verwendung der Thone von Wichtigkeit ist, nicht nur die chemische Zusammensetzung im Ganzen zu kennen, sondern auch darüber ein Urtheil zu erhalten, aus welchen mechanisch trennbaren Bestandtheilen ein Thon besteht, so lässt man zweckmässig der chemischen Analyse eine mechanische vorausgehen *).

I. Mechanische Analyse.

Mit Hülfe der mechanischen Analyse gelingt es, die Quantitäten von fühlbarem Sand (Streusand), unfühlbarem Sand (Staubsand) und von den feinsten abschlämmbaren Theilchen (Thon) festzustellen, welche die Gemengtheile der natürlichen Thone ausmachen.

Die mechanische Thonanalyse ist in neuerer Zeit wiederholt bearbeitet worden. Die Schlämmapparate, mit welchen man sie ausführt, wurden verbessert und die mechanisch trennbaren Thonbestandtheile schärfer präcisirt. Als besten Schlämmapparat hat man den Schöne'schen **) erkannt, welcher im Hinblick auf Thonschlämmung von W. Schütze ***) ein wenig modificirt worden ist, und die mechanisch trennbaren Thonbestandtheile sind von Seger †) genauer präcisirt worden und zwar also: grober Sand: Alles über 0,20 Mm. Korngrösse, — Streusand: Korngrösse 0,04 bis 0,20 Mm., — Staubsand: Korngrösse 0,020 bis 0,040, — Schluff: Korngrösse von 0,01 bis 0,02 Mm., — Thon: Alles feinere.

Trotz aller dieser Verbesserungen lässt sich der Zweck der mechanischen Thonanalyse doch immer nur bis zu einem ziemlich unvollkommenen Grade erreichen. So enthielt der von Seger ††) mittelst des Schöne'schen Schlämmapparates gewonnene Staubsand des Thones von Senftenberg noch 9,3 Procent Thonerde und der auf gleiche Weise erhaltene des Thones von Andennes sogar noch 25,32 Procent.

Ich glaube daher diejenigen, welche sich ganz speciell mit der mechanischen Thonanalyse zu beschäftigen veranlasst sind, auf die citirten Abhandlungen, vor Allem aber auf Dr. Carl Bischof's umfassendes und treffliches Werk „Die feuerfesten Thone etc." †††) verweisen zu dür-

*) Vergl. meine „Untersuchung der wichtigsten Nassauischen Thone", Journ. für prakt. Chem. 57. 65.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, 29.

***) Notizblatt für Fabrikation von Ziegeln u. s. w. 1872. 188.

†) Daselbst 9. 397.

††) Daselbst 1873. 109.

†††) Leipzig, Verlag von Quandt u. Händel, 1876.

fen, dessen Abschnitt S. 74 bis 86 von der Schlämmanalyse der Thone handelt.

Zur allgemeineren Beurtheilung der Thone genügt in der Regel die einfache Art des Schlämmens, wie ich sie bei meiner oben citirten Untersuchung der Nassauischen Thone angewandt habe und wie sie im Nachstehenden beschrieben werden soll.

Man bedient sich dabei des wenn auch nicht vollkommenen, doch immerhin sehr zweckmässigen und namentlich sehr einfachen Schlämmapparates, welchen Fr. Schulze *) zur mechanischen Analyse der Ackererde empfohlen hat. Den vollkommeneren, aber auch complicirteren, oben schon erwähnten Schlämmapparat Schöne's werde ich bei der Analyse der Bodenarten besprechen.

Zur Schlämmanalyse nach Fr. Schulze gebraucht man:

a. ein Glas von der Gestalt eines grossen Champagnerglases, auf dessen Mündung ein 15 Millim. breiter Messingrand gekittet ist, welcher an der Seite ein etwas abwärts gerichtetes Abflussrohr hat. Die Höhe des Schlämmglases im Lichten, also von der tiefsten Stelle der Höhlung bis zum oberen Rande der Messingfassung, beträgt 20 Centim., der Durchmesser an der Mündung 7 Centim.

b. Ein Trichterrohr, dessen Trichter 5 Centim. Durchmesser, dessen Röhre 40 Centim. Länge und und etwa 7 Millim. Durchmesser hat. Unten ist dasselbe so ausgezogen, dass die Mündung nur 1,5 Millim. Durchmesser hat.

c. Ein mit Wasser zu füllendes Gefäss von mindestens 10 Liter Inhalt, oben mit einer Eingussöffnung, an der Seite unten mit einem Hahn versehen. Dasselbe wird am besten aus Zinkblech angefertigt. Es steht auf einem auf- und abschiebbaren Träger. An den Hahn befestigt man das Trichterrohr mit einer kleinen Schnur, so dass es hängt. Der Ausfluss des Hahns muss sich im oder ein wenig über dem Trichter des Rohres befinden.

d. Eine Schale oder ein grosses Becherglas, um die beim Schlämmen abfliessende Flüssigkeit aufzufangen.

Man zerdrückt nun zum Behufe des Abschlämmens 30 Grm. des lufttrockenen Thones und kocht sie mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser, unter gelindem Umrühren mit einem Pistill, eine Stunde lang in einer Porzellanschale, um eine möglichst vollständige Scheidung der Gemengtheile zu bewirken. Nach dem Erkalten giesst und spült man den Inhalt der Schale vollständig in das Schlämmglas, öffnet den Hahn des Wassergefässes ein wenig und senkt das Trichterrohr, während der Wasserstrahl aus demselben strömt, in das Schlämmglas. Durch Niedrigerstellen des Wassergefässes oder Höherstellen des Schlämmglases sorgt man, dass sich die Spitze des Trichterrohres einige Millimeter von der tiefsten Stelle der Höhlung des Gefässes befindet, und durch richtige Stellung des

*) Journ. f. prakt. Chem. 47. 241.

Hahns, dass das Wasser immer den Trichter des Rohres etwa zur Hälfte füllt. Unter diesen Verhältnissen ist die Druckhöhe des Wassers (d. h. der Niveauunterschied im Schlämmglas und Trichterrohr) etwa 20 Centimeter.

Durch die Gewalt des Wasserstrahles werden die Thontheile stürmisch aufgewühlt, aber nur die feineren und feinsten bis zu der Höhe, dass sie mit dem Wasser aus der oberen Seitenöffnung ausfliessen, während der Streusand im Schlämmglase zurückbleibt. Wenn das Wasser fast klar abfliesst, schliesst man den Hahn, nimmt das Schlämmglas weg und giesst rasch die noch ein wenig trübliche, über dem Streusand stehende Flüssigkeit in die Schale ab, den Sand aber spritzt man mittelst einer Spritzflasche mit aufwärts gerichtetem Strahl in eine kleine Schale, trocknet, glüht und wägt ihn.

Die Schale oder das Becherglas, worin sich die abgeschlämmte trübe Flüssigkeit befindet, lässt man mindestens 6 Stunden lang stehen, giesst dann die klare oder auch noch trübe über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit ab, den Bodensatz aber, in welchem sich nun sicher aller Staubsand befindet, spült man in das Schlämmglas und wiederholt die vorhin beschriebene Operation des Schlämmens, mit dem Unterschiede, dass man das Wasser nur, und zwar auf die Wandung des Trichters, austropfen, nicht aber in einem Strahle ausfliessen lässt, so dass die Wassersäule im Trichterrohre nur etwa 3 Centim. höher steht, als die im Schlämmglase. — Die Operation wird fortgesetzt, bis das Wasser klar abfliesst, was erst nach 3 bis 4 Stunden der Fall sein wird. Mit dem zurückbleibenden Staubsand verfährt man alsdann wie zuvor mit dem Streusand.

Man glüht jetzt eine weitere abgewogene Menge des lufttrockenen Thones anhaltend, um seinen Wassergehalt kennen zu lernen und erfährt alsdann die Menge der feinsten abschlämmbaren Theilchen (des eigentlichen Thones) aus der Differenz. So lieferte mir der magere Thon von Hillscheid und der weit fettere von Ebernhahn folgende Resultate:

	Thon von Hillscheid	Thon von Ebernhahn
Streusand	24,68	6,66
Staubsand	11,29	9,66
Thon	57,82	74,82
Wasser	6,21	8,86
	100,00	100,00

II. Chemische Analyse.

Der quantitativen Analyse lässt man eine qualitative Prüfung vorhergehen, die sich namentlich darauf zu erstrecken hat, welche Substanzen beim Kochen des Thones mit Wasser in die durch längeres Ab-

sitzen geklärte Wasserlösung übergehen (Chlornatrium, Chlorammonium, schwefelsaurer Kalk, schwefelsaures Eisenoxydul, organische Substanzen etc.), und welche beim Behandeln mit ganz verdünnter Salzsäure in gelinder Wärme gelöst werden (kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd, Phosphorsäure etc.). Der quantitativen Analyse unterwirft man den Thon entweder so wie er ist oder — unter Umständen — nachdem man ihn durch Behandeln mit schwachen Säuren (Essigsäure, sehr verdünnte Salzsäure) von beigemischten kohlensauren alkalischen Erden befreit, oder auch nachdem man durch Schlämmen gröberen Sand von demselben getrennt hat.

Erste Methode.

a. Man zerreibt den lufttrockenen Thon aufs Feinste und bringt ihn in ein zu verschliessendes Proberohr.

b. Man trocknet etwa 2 Grm. in einem Platintiegel oder Platinschälchen bei 120° C. bis zu constantem Gewicht. Die Gewichtsabnahme ist gleich der Feuchtigkeit, dann glüht man den Thon erst gelinde, dann stark und entsprechend lange. Die jetzt erfolgende Gewichtsabnahme entspricht dem fester gebundenen Wasser (sammt den organischen und flüchtigen Bestandtheilen des Thones, wenn solche vorhanden).

c. Man schliesst 1 bis 2 Grm. des lufttrockenen Thones mit kohlensaurem Natron-Kali auf und verfährt genau nach §. 140. II. b. — Die erhaltene Kieselsäure wird nach dem Wägen durch Behandeln mit Fluorammonium und Schwefelsäure verflüchtigt. Bleibt ein hierdurch nicht zu verflüchtigender Rückstand, so ist derselbe von dem Gewicht der unreinen Kieselsäure abzuziehen. Man schmelzt denselben mit saurem schwefelsaurem Kali und bestimmt in der Lösung etwa vorhandene Titansäure (§. 237. 8.) und die zuweilen in geringer Menge vorhandene Thonerde.

d. Die von der Kieselsäure getrennte salzsaure Lösung verdampft man unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure, bis der grösste Theil der freien Säure entfernt ist, verdünnt mit Wasser, versetzt mit überschüssigem reinem kohlensaurem Baryt und lässt damit unter öfterem Umrühren 24 Stunden lang kalt digeriren, dann filtrirt man ab und wäscht den aus Thonerdehydrat, etwas Eisenoxydhydrat und kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag erst durch Decantation, dann auf dem Filter aus. Man löst ihn sodann in Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure aus und theilt das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat durch Messung oder Wägung in zwei gleiche Theile α und β:

α. fällt man mit Ammon, decantirt und filtrirt nach längerem Stehen in der Wärme, wäscht vollkommen gut aus, trocknet, glüht (zuletzt mit

dem Gasgebläse), wägt, multiplicirt mit 2 und findet so Thonerde + Eisenoxyd *); —

β. concentrirt man und bestimmt darin das Eisenoxyd mit Zinnchlorür (Bd. I, S. 288) oder man versetzt mit weinsteinsaurem Kali, Ammon und Schwefelammonium und bestimmt das Eisen als Oxyd (Bd. I, S. 573). Die erhaltene Eisenoxydmenge ist mit 2 zu multipliciren.

Die Thonerde ist = dem Resultate von *α* — dem Resultate von *β* und eventuell den kleinen Mengen Titansäure und Kieselsäure, welche sich in *α* fanden und die natürlich auch erst mit 2 zu multipliciren sind.

Das von dem durch kohlensauren Baryt entstandenen Niederschlage getrennte Filtrat versetzt man, ohne es vorher zu concentriren, vorsichtig mit Schwefelsäure (§. 132. 1.), filtrirt den schwefelsauren Baryt ab und wäscht ihn so lange aus, bis das Filtrat keine Reaction auf Schwefelsäure mehr gibt. Die abgelaufene verdünnte Flüssigkeit engt man etwas ein (doch nicht so weit, dass sich Gyps ausscheiden kann), und trennt alsdann Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (36).

e. Man behandelt 1 bis 2 Grm. des lufttrockenen Thones unter Zusatz von Schwefelsäure mit starker wässeriger Flusssäure (Bd. I, S. 461), mit Fluorwasserstoffgas (Bd. I, S. 462) oder mit Fluorammonium (Bd. I, S. 464). — Die nach der einen oder anderen Art gewonnenen schwefelsauren Salze behandelt man mit Salzsäure. Bleibt etwas ungelöst, so lässt man absitzen, giesst die Flüssigkeit so weit als möglich klar ab und unterwirft den Rückstand einer neuen Behandlung mit Fluorwasserstoff oder Fluorammonium. Zu der verdünnten salzsauren Lösung fügt man vorsichtig Chlorbaryum, so lange ein Niederschlag entsteht, dann — ohne zuvor abzufiltriren — kohlensaures Ammon und etwas Ammon. Man lässt in der Kälte absitzen, filtrirt, wäscht aus, verdampft die Lösung, glüht den Rückstand zur Verjagung der Ammonsalze, nimmt mit Wasser auf, kocht zur Entfernung der Magnesia mit etwas reiner Kalkmilch, fällt im Filtrat Kalk und einen kleinen Rest von Baryt mit Ammon und kohlensaurem Ammon etc. und bestimmt die Alkalien nach Bd. II, S. 210.

Man kennt nunmehr die Zusammensetzung des Thones im Ganzen. Soll nun noch ermittelt werden, ein wie grosser Theil der gefundenen Kieselsäure in chemischer Verbindung mit den Basen des Thones ist (A), ein wie grosser als Kieselsäurehydrat (B), und ein wie grosser als Quarzsand oder etwa auch in einem in Gestalt von Sand beigemengten Silicat

*) In diesem Niederschlage findet man gewöhnlich die grössere Menge etwa anwesender Titansäure, wenn man ihn nach der im vorhergehenden Paragraphen (S. 345) beschriebenen Methode behandelt. Bleibt beim Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Schmelze mit Wasser ein unlöslicher Rückstand, so ist derselbe ein kleiner Rest von Kieselsäure. Dieselbe muss flockig sein, andernfalls ist der Rückstand nochmals mit saurem schwefelsaurem Kali zu schmelzen oder mit kohlensaurem Natron aufzuschliessen (§. 140. II. b.).

(etwa in Feldspathsand) vorhanden ist (C), so sind noch folgende Versuche nöthig:

f. Man erhitzt eine dritte Portion des lufttrockenen Thones (1 bis 2 Grm.) mit einer reichlichen Menge von reinem Schwefelsäurehydrat, welchem man etwas Wasser zugefügt hat, 10 bis 12 Stunden lang, und zwar so, dass die überschüssige Schwefelsäure zuletzt beinahe aber nicht ganz verdampft ist. Man lässt erkalten, fügt reichlich Wasser zu, wäscht den ungelösten Rückstand (A + B + Sand) aus, bringt ihn noch feucht in eine Platin- oder auch Porzellanschale und behandelt ihn dann mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron, wie es in §. 237. 2. b. angegeben ist. Durch Bestimmen der in die alkalische Lösung übergegangenen Kieselsäure erfährt man A + B. Der Sand wird nach dem Auswaschen geglüht und gewogen. — Stimmt die Summe des Sandes sammt der von A + B überein mit der Gesammtkieselsäure, wie sie in c gefunden worden, so ist der Sand reiner Quarzsand, ist sie dagegen höher, so ist der Sand kein reiner Quarzsand, sondern das mehr oder weniger sandige Pulver eines Silicates, z. B. Feldspathsand, und als C ist alsdann die Differenz aufzuführen, welche man durch Subtraction von A + B von der in c gefundenen Gesammtkieselsäure erhält. — Wünscht man im letzteren Falle die Zusammensetzung des Sandes genauer kennen zu lernen, so muss von dem abgeschiedenen eine besondere Analyse gemacht werden. — Trennen lässt sich der Quarzsand von den ihm beigemischten Silicaten durch Erhitzen mit etwas verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzener Glasröhre (Bd. I, S. 466), oder auch durch vorsichtiges Erhitzen mit Phosphorsäure, welche bei allmählich gesteigerter Temperatur zunächst die Silicate unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure zersetzt und später erst den Quarz angreift (Al. Müller*). Die Erhitzung muss sehr vorsichtig regulirt und auf 190 bis 200° C. erhalten werden. A. Müller hat dazu einen eigenen Ofen angegeben**). Dass und in welchem Grade auch Quarzsand durch Erhitzen mit Phosphorsäure angegriffen wird, ergibt sich aus der Mittheilung von E. Laufer***).

g. Um endlich die Menge der Kieselsäure kennen zu lernen, welche sich durch eine kochende Lösung von kohlensaurem Natron aus dem Thone ausziehen lässt (B) und von der man annehmen kann, dass sie als Kieselsäurehydrat vorhanden ist, kocht man eine etwas grössere gewogene Portion des lufttrockenen Thones mit der genannten Lösung wiederholt aus und bestimmt die Kieselsäure im Filtrat durch Abdampfen mit Salzsäure. A ist = A + B — B.

h. Enthalten Thone wägbare Mengen von organischen Substanzen oder von Schwefelmetallen, so bestimmt man jene nach §. 237. 4., den Schwefelgehalt dieser aber nach §. 237. 6.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 431. — **) Daselbst 7. 465. — ***) Daselbst 17. 368.

Zweite Methode.

Liegen Thone zur Analyse vor, deren thoniger Theil durch Schwefelsäure leicht zersetzt wird, und deren sandiger Theil Quarzsand ist, so lässt sich die Analyse sehr vereinfachen, und ich wende alsdann folgendes Verfahren an:

a. Vorbereitung, Trocknen und Wasserbestimmung wie bei der ersten Methode.

b. Man zerlegt etwa 2 Grm. mit Schwefelsäure wie in f. der ersten Methode, entfernt den grössten Theil der Schwefelsäure durch Abdampfen, verdünnt mit Wasser, filtrirt Kieselsäure und Sand ab, trennt sie durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron und bestimmt jene wie diesen (§. 237. 1. b.).

c. Zu dem in b. erhaltenen Filtrate fügt man vorsichtig und mit Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses eine Auflösung von salpetersaurem Bleioxyd, filtrirt das schwefelsaure Bleioxyd nach einigen Stunden ab, entfernt aus dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate die letzte Spur Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdampft das Filtrat zuletzt in einer kleinen Schale und verfährt mit dem Rückstande nach §. 161. 5. (118.). Die dort angegebene Methode nimmt eine sehr einfache Form an, weil bestimmbare Mengen von Mangan in den Thonen in der Regel nicht vorhanden sind.

10. Chromverbindungen.

Chromeisenstein.

§. 239.

Der Chromeisenstein ist im Wesentlichen Chromoxyd-Eisenoxydul; nicht selten ist ein Theil des Chromoxyds durch Eisenoxyd und Thonerde, ein Theil des Eisenoxyduls durch Magnesia vertreten. Ausserdem enthalten die Chromeisenerze öfters beigemengte Kieselsäure oder Silicate, geringe Mengen von Kalk, von Manganoxyden, von Titansäure etc. — Ihr sehr wechselnder Gehalt an Chrom bedingt, dass sie zum Behufe ihrer Werthbestimmung oft Gegenstand chemischer Analyse werden. Die Aufschliessung des Chromeisensteins erfolgt nicht so leicht, wie die der meisten anderen Mineralien, und es haben sich daher viele Chemiker mit der Auffindung möglichst geeigneter Aufschliessungsmethoden beschäftigt. Da deren Kenntniss belehrend ist, so gebe ich in der An-

merkung*) eine Zusammenstellung der wesentlichsten in neuerer Zeit darüber erschienenen Arbeiten, beschränke mich aber im Uebrigen darauf, nur die besten und einfachsten Methoden ausführlicher zu besprechen. Sie gestatten sowohl blosse Ermittelung des Chromgehaltes, als auch genaue Bestimmung sämmtlicher Bestandtheile.

Alle Methoden setzen voraus, dass das Chromeisenerz zunächst zum wirklich unfühlbaren Pulver zerrieben wird. Diese Operation muss mit Geduld und Gewissenhaftigkeit ausgeführt werden, denn sie ist die erste Bedingung des Gelingens.

Christomanos empfiehlt das grobe Pulver auf einem Platindeckel kurz aber heftig zu glühen, um das Zerreiben im Achatmörser zu erleichtern. — Schliesslich muss das Pulver durch Beuteln von allen noch etwas gröberen Theilchen getrennt und diese weiter zerrieben und zugemischt werden. — Schlämmung ist unzulässig, weil dabei die Probe entmischt wird. Wählt man das Zerkleinerungsverfahren von Christomanos, so wird das gebeutelte Pulver vor dem Wägen nochmals erhitzt. Die Analyse bezieht sich dann auf wasserfreie Substanz.

I. Methoden der Aufschliessung.

a. Verfahren von J. Blodget Britton. Man vermischt 0,5 Grm. des sehr fein pulverisirten Minerals auf das Innigste mit 4 Grm. eines Gemenges von 1 Thl. chlorsaurem Kali und 3 Thln. Natronkalk und erhitzt die Mischung mindestens $1^1/_2$ Stunden lang in einem bedeckten Platintiegel in heller Rothgluth. Die nicht geschmolzene Masse lässt sich leicht aus dem Tiegel loslösen und zerreiben. Die Aufschliessung ist eine vollständige. Steigert man die Temperatur durch Anwendung des Gasgebläses, so lässt sich totale Aufschliessung schon in 20 Minuten erreichen (Fels). — Die Schmelze enthält alles Chrom als chromsaures Alkali. Die Methode, eine Modification des Verfahrens von Calvert (welcher statt des chlorsauren Kalis salpetersaures Kali nimmt), ist ein-

*) P. Hart (Journ. f. prakt. Chem. 67. 320), — Calvert (Dingl. polyt. Journ. 125. 466), — Ch. O'Neill (Chem. News 1862. Nr. 123. 199, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 497), — Oudesluys (Chem. News 1862. Nr. 127. 254, — Zeitschr. für analyt. Chem. 1. 498), — T. S. Hunt (Sill. Am. Journ. [2] V. 418), — F. A. Genth (Chem. News 1862. Nr. 137. 32, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 498), — Gibbs u. P. C. Dubois (Zeitschr. für analyt. Chem. 3. 401), — F. W. Clarke (Zeitschr. für analyt. Chem. 7. 463), — J. Blodget Britton (Chem. News Bd. 21. 266, — Zeitschrift f. analyt. Chem. 9. 487), — Fr. C. Phillips (Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 189), — F. H. Storer (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 71, vergl. dazu F. E. Stoddart, daselbst 13. 86), — R. Kayser (Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 187), — H. Hager (Untersuchungen 1. 163), — A. Christomanos (Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 249), — E. F. Smith (daselbst 514), — W. Dittmar (daselbst 18. 126), — F. Fels (daselbst 18. 498), — W. J. Sell (Journ. of the chem. soc. 1879, Juni, Bd. 199. 293).

fach, sicher und, zumal sie sich im Platintiegel ausführen lässt, sehr empfehlenswerth.

b. Methode von Kayser. Man mengt einen Theil (etwa 0,5 Grm.) des sehr fein gepulverten Chromeisensteins mit 2 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natron und 3 Thln. Kalkhydrat und erhält das Gemenge im offenen Platintiegel unter öfterem Umrühren etwa eine Stunde lang über dem Gasgebläse in hellem Rothglühen. Es resultirt eine zusammengesinterte Masse, aus welcher sich das entstandene chromsaure Natron mit heissem Wasser leicht ausziehen lässt. Der Rückstand enthält bei guter Ausführung kein Chrom mehr.

c. Methode von Dittmar. Man schmelzt 2 Thle. Boraxglas mit 3 Thln. kohlensaurem Natron-Kali zusammen und bewahrt dieses Flussmittel in geschlossenen Gefässen auf. Zur Aufschliessung schmelzt man 0,5 Grm. des sehr fein gepulverten Erzes mit 5 bis 6 Grm. des Flussmittels in einem Platintiegel über einem Bunsen'schen Brenner. Anfangs erhitzt man bei bedecktem Tiegel etwa 5 Minuten lang zur Rothgluth, dann öffnet man den Tiegel, legt ihn schräg über die Flamme, gibt die höchste Hitze, welche die Lampe zu erzeugen vermag, und rührt die Mischung mit einem Platindraht um, bis das Erz völlig aufgelöst ist. Hierauf unterhält man den Schmelzprocess unter Luftzutritt noch ungefähr $^3/_4$ Stunden. Aus der geschmolzenen Masse zieht heisses Wasser alles Chrom in Gestalt von chromsaurem Alkali aus. — Sollte der Bunsen'sche Brenner ein Erhitzen bis zur Hellrothglühhitze nicht gestatten, so muss das Gasgebläse angewendet werden, wenn die Aufschliessung sicher eine vollständige sein soll (Fels).

d. Christomanos empfiehlt, wenn es sich um vollständige Analyse der Chromite handelt, namentlich die etwas modificirte Methode von Péligot und Clouet. Man mengt 0,3 bis 0,5 Grm. des sehr fein gepulverten Chromeisensteins mit 3 bis 3,5 Grm. reinem wasserfreiem kohlensaurem Natron innigst und erhitzt das Gemenge in einem mit einem Deckel versehenen Platinschälchen mittelst des Gasgebläses 2 Stunden lang derart, dass es sich stets im Flusse befindet. (Durch Zusatz von etwas Salpeter, etwa 0,5 Grm., lässt sich die Aufschliessung zwar sehr beschleunigen, aber das Schälchen wird dann stark angegriffen. Ein Salpeterzusatz ist daher nicht zu empfehlen.) Die Aufschliessung ist vollständig, aber das zweistündige Glühen über dem Gasgebläse ist unbequem. Die Schmelze enthält alles Chrom als chromsaures Alkali.

e. Zum Behufe blosser Gehaltsbestimmung mengt Christomanos 0,3 bis 0,5 Grm. des Chromeisensteins mit 4 Grm. scharf getrocknetem, noch warmem Aetznatron und 1,7 bis 2 Grm. gebrannter Magnesia in einer Reibschale innig und erhitzt die Mischung in einem Platin- besser Goldtiegel eine Stunde lang mittelst des einfachen Bunsen'schen Brenners unter öfterem Umrühren mittelst eines Platindrahtes. Die zusammen-

gesinterte Masse lässt beim Auskochen mit Wasser ihren Chromgehalt als chromsaures Natron leicht in Lösung gehen.

f. Methode von T. S. Hunt und F. A. Genth. Man schmelze etwa 0,5 Grm. des Erzpulvers in einem geräumigen Platintiegel mit 6 Grm. saurem schwefelsaurem Kali 15 Minuten lang bei einer den Schmelzpunkt des letzteren kaum übersteigenden Temperatur, steigere dann die Hitze etwas, so dass der Boden des Tiegels eben rothglühend erscheint, und erhalte so während 15 bis 20 Minuten. Die Schmelze darf nie höher steigen, als bis zur halben Höhe des Tiegels. Die Masse beginnt während dieser Periode ruhig zu fliessen, Dämpfe von Schwefelsäurehydrat entweichen reichlicher. Nach Ablauf der 20 Minuten steigert man die Hitze so, dass das zweite Aequivalent Schwefelsäure ausgetrieben wird und dass selbst das schwefelsaure Eisen- und Chromoxyd theilweise zersetzt werden. Zu der geschmolzenen Masse gibt man 3 Grm. reines kohlensaures Natron, erhitzt zum Schmelzen und setzt nach und nach im Verlaufe einer Stunde, während welcher man gelinde Rothgluth erhält, 3 Grm. Salpeter zu, dann erhitzt man 15 Minuten lang zum hellen Rothglühen. Die Schmelze enthält das Chrom als chromsaures Alkali. Die Operation ist etwas umständlich, greift den Platintiegel an, führt aber gut zum Ziel.

II. Methoden der Analyse.

a. Bestimmung aller Bestandtheile.

Sollen alle Bestandtheile des Chromeisensteins bestimmt werden, so wählt man am besten eine der Aufschliessungsmethoden, bei welchen nur Alkalisalze zur Verwendung gekommen sind, am besten — um auch die Borsäure zu vermeiden — die Methoden d. oder f. — Man behandelt die erkaltete Schmelze mit siedendem Wasser, filtrirt heiss und wäscht das Ungelöste mit siedendem Wasser aus. Der Rückstand wird mit Salzsäure warm digerirt. Bliebe unaufgeschlossenes Erz ungelöst, so ist dies nicht etwa zurückzuwägen, sondern neuerdings aufzuschliessen. In dem alkalischen, alles Chrom als chromsaures Alkali enthaltenden Filtrat finden sich zuweilen geringe Mengen von Mangansäure, Kieselsäure, Thonerde und selten von Titansäure. Zur Abscheidung derselben verdampft man die Lösung mit überschüssigem salpetersaurem Ammon im Wasserbade bis fast zur Trockne und bis alles freigewordene Ammoniak ausgetrieben ist. Nach Zusatz von Wasser bleiben Kieselsäure, Titansäure, Thonerde und Manganoxyd ungelöst. Man filtrirt sie ab, versetzt das Filtrat, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren, mit überschüssiger schwefliger Säure, erhitzt vorsichtig zum Kochen, setzt — am besten in einer Platinschale, in deren Ermangelung in einer Porzellanschale, aber nicht in einem Glasgefässe — reines, namentlich auch kieselsäurefreies, Ammon in geringem Ueberschusse zu, kocht einige Minuten und wäscht das abgeschiedene Chromoxydhydrat durch wiederholtes Aus-

kochen und Decantiren unter Abgiessen der Flüssigkeit durch ein Filter aus, bis sich im Waschwasser keine Schwefelsäure mehr nachweisen lässt. Nachdem der Niederschlag getrocknet und geglüht ist, enthält er in Folge eines kleinen Rückhaltes an Alkalien geringe Mengen chromsaures Alkali. Man wägt ihn deshalb noch nicht, sondern kocht ihn mit etwas Wasser, fügt einige Tropfen schweflige Säure, dann Ammon zu, filtrirt wiederum, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt das nun vollkommen reine Chromoxyd (F. A. Genth*).

Die Bestandtheile der salzsauren Lösung, sowie die durch Abdampfen mit salpetersaurem Ammon abgeschiedenen Körper trennt man nach den im allgemeinen Theil angegebenen Methoden.

Sehr eingehend hat sich mit der vollständigen Analyse der Chromeisensteine auch Christomanos**) beschäftigt. Er räth folgendermaassen zu verfahren. Die Schmelze wird nach I. d. bereitet. Kurz vor dem Erkalten bringt man den Tiegel sammt Inhalt und Deckel in eine 300 bis 400 CC. siedendes Wasser enthaltende tiefe Porzellanschale. Die Lostrennung der Schmelze erfolgt rasch. Nach etwa 5 Minuten nimmt man den Tiegel und Deckel heraus, reibt die anhängenden Theilchen ab und spritzt mit heissem Wasser sorgfältig ab. Man bringt alsdann etwas Salzsäure in den Tiegel und stellt ihn einstweilen bei Seite.

Den Inhalt der Porzellanschale kocht man nunmehr 5 bis 10 Minuten bis die Färbung der Flüssigkeit, welche anfangs zuweilen in Folge der Anwesenheit von mangansaurem und eisensaurem Natron rostbraun, grün oder blaugrün ist, rein und intensiv gelb geworden. Sobald dieser Punkt erreicht ist, filtrirt man mittelst eines Saugfilters, wäscht den Niederschlag vollständig mit heissem Wasser aus, trocknet ihn dann durch stärkeres Durchsaugen von Luft genügend, so dass man ihn von dem Filter lösen kann. Man behandelt ihn sammt der Filterasche mit Salzsäure, bringt auch die Salzsäure aus dem zurückgestellten Platintiegel hinzu, verdampft unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit Salzsäure, verdampft auf gleiche Weise nochmals zur Trockne, behandelt mit Salzsäure, dann mit Wasser, scheidet die Kieselsäure ab und trennt alsdann Eisen, Kalk und Magnesia nach den im ersten Bande angegebenen Methoden. — Sollte sich die abgeschiedene Kieselsäure nicht vollständig in einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natron lösen, so müsste der Rückstand — unaufgeschlossener Chromeisenstein — nochmals aufgeschlossen werden.

In der beim Auskochen der Schmelze mit Wasser erhaltenen gelben Lösung findet sich die vorhandene Thonerde als Thonerdenatron, das Chrom als chromsaures Natron, ausserdem kann die Lösung auch noch kieselsaures Natron und in manchen Fällen etwas Titansäure enthalten. Man verfährt zu deren Trennung wie oben angegeben.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 498.

**) Daselbst 17. 249.

Bei der Berechnung und Zusammenstellung ist das Chrom als Chromoxyd aufzuführen. Schwieriger ist die Frage beim Eisen. In der Regel ist es zwar ganz als Eisenoxydul vorhanden, in manchen Chromiten kommt aber auch in Vertretung des Chromoxydes Eisenoxyd vor. In dem Falle kann nur der Gewichtsverlust, den man bei andauerndem Glühen des wasserfreien Minerals im Wasserstoffstrome erhält, Auskunft geben. — Chromite, welche in der beigemengten Gangart Eisenoxyd enthalten, geben dies bei andauerndem Erhitzen des fein gepulverten Minerals mit Salzsäure an diese ab. — Bei Gegenwart von Kalk, der meist als Carbonat vorhanden, ist in der Regel noch eine Kohlensäurebestimmung erforderlich. Der hierzu erforderliche Chromit darf natürlich nicht geglüht werden.

b. Blosse Gehaltsbestimmung des Chromeisensteins.

Da der Werth des Chromeisensteins nur von seinem Chromgehalte abhängig ist, so begnügt man sich häufig damit, nur diesen zu bestimmen. Man wählt dann in der Regel ein maassanalytisches Verfahren und verfährt nach einer der folgenden Methoden:

α. Man kocht die am besten nach I. a., b. oder e. bereitete Schmelze mit Wasser vollständig aus und bestimmt in der mit überschüssiger Schwefelsäure bis zur Wiederlösung des entstandenen Thonerdehydratniederschlages erwärmten und wieder erkalteten Lösung der Schmelze, oder in aliquoten Theilen der Lösung, die Chromsäure nach §. 130. I. e. *α.* Enthielt die Lösung kein Chlormetall (Schmelze I. b. oder e.), so bestimmt man den Ueberschuss des zugesetzten schwefelsauren Eisenoxyduls am bequemsten mittelst übermangansauren Kalis (§. 112. 2. a.), enthielt sie dagegen ein Chlormetall (Schmelze I. a.), so ist die Penny'sche Methode (§. 112. 2. b.) vorzuziehen.

β. Man erhitzt die Schmelze I. a. mit wenig (etwa 20 CC.) Wasser und fügt nach dem Erkalten Salzsäure von etwa 1,12 specif. Gew. (15 CC.) zu. Es muss sich nun Alles bis auf ausgeschiedene Kieselsäure lösen. Man fügt jetzt (nach §. 130. I. e. *α.*) eine bekannte Menge überschüssigen schwefelsauren Eisenoxyduls hinzu und bestimmt dessen Ueberschuss (J. Blodget Britton). — Die Bestimmung des Eisenoxydulüberschusses durch directe Titrirung mit übermangansaurem Kali, wie sie Britton empfiehlt, ist unzulässig (vergl. Bd. I, S. 281. *γ.*); man muss zu diesem Zwecke vielmehr die Penny'sche Methode wählen (§. 112. 2. b.).

Unter Zusatz von salpetersauren Alkalien bereitete Schmelzen können nach diesen Methoden nicht untersucht werden, da sie salpetrigsaure Alkalien enthalten, durch deren Säure die Chromsäure beim Ansäuern der wässerigen Schmelzelösung zum Theil reducirt wird.

11. Zinkverbindungen.

A. Zinkspath (edler Galmei) und
B. Kieselzinkerz (Galmei, Kieselgalmei).

§. 240.

Der Zinkspath besteht aus kohlensaurem Zinkoxyd, welches gewöhnlich grössere oder kleinere Beimengungen von Eisenoxydul, Manganoxydul, Bleioxyd, Cadmiumoxyd, Kalk, Magnesia und Kieselsäure, zuweilen auch Kupferoxyd enthält; das Kieselzinkerz aus wasserhaltigem basisch kieselsaurem Zinkoxyd, dem häufig etwas kohlensaures Zinkoxyd beigemengt ist und welches ausserdem meist Eisenoxyd und Eisenoxydul, zuweilen auch Manganoxydul, Bleioxyd, Thonerde, Kalk und Magnesia enthält.

Die Erze werden fein gepulvert und im lufttrocknen Zustande oder bei 100° getrocknet analysirt. Im ersteren Falle ist dann durch Trocknen einer Probe bei 100° eine Feuchtigkeitsbestimmung vorzunehmen. Soll die Oxydationsstufe des Eisens genau bestimmt werden, so ist die Analyse des lufttrocknen Erzpulvers zu empfehlen.

Bestimmung aller Bestandtheile.

a. Man behandelt eine Probe nach §. 140. II. a., d. h. man scheidet die Kieselsäure auf gewöhnliche Art ab. Da sie meist Sand oder unzersetzte Gangart beigemischt enthält, so ist sie davon durch kochende Lösung von kohlensaurem Natron zu trennen (§. 237. 2. b.). — Beim Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser sorgt man, dass auf 4 Thle. Salzsäure von 1,1 specif. Gew. etwa 100 Thle. Wasser kommen (§. 162. A. β.).

b. Die so erhaltene Lösung fällt man mit Schwefelwasserstoff und trennt etwa gefällte Metalle der fünften oder sechsten Gruppe nach den Methoden des 5. Abschnittes. Ein zu lange fortgesetztes Einleiten von Schwefelwasserstoff ist zu vermeiden, weil sonst leicht Schwefelzink mit niederfällt. Jedenfalls empfiehlt es sich, den Niederschlag der Schwefelmetalle nochmals in heisser Salzsäure unter Zusatz von etwas Bromsalzsäure zu lösen und nach Verjagung des Bromüberschusses die Fällung mit Schwefelwasserstoff zu wiederholen. Auch bei dieser zweiten Fällung ist zu beachten, dass auf etwa 100 Thle. Wasser 4 Thle. Salzsäure kommen (§. 162. A. β.)*).

---

*) Nach den Angaben von Gerh. Larsen (Zeitschr. für analyt. Chem. 17. 312) kann die doppelte Fällung erspart werden, wenn man bei der ersten Fällung durch Schwefelwasserstoff in 250 CC. Flüssigkeit 30 CC. Salzsäure von 1,10 specif. Gew. hat

c. Das Filtrat, beziehungsweise die Filtrate, neutralisirt man mit Ammon, fällt mit Schwefelammonium, behandelt den Niederschlag genau nach §. 108. b., kocht das geglühte, Eisenoxyd, Manganoxyd und etwas Kieselsäure enthaltende Zinkoxyd mit Wasser aus, wägt es, bestimmt darauf darin das Mangan, wenn davon mehr als Spuren vorhanden, volumetrisch (Bd. I, S. 589 [109]), filtrirt die Lösung von der ungelöst bleibenden Kieselsäure, welche zu bestimmen ist, ab, und ermittelt endlich in der erhaltenen salzsauren Lösung das Eisenoxyd mit Zinnchlorürlösung (Bd. I, S. 288). Die Quantität des Zinkoxyds ergibt sich aus der Differenz. — Selbstverständlich kann man zur Trennung, beziehungsweise Bestimmung, des Zinks, Mangans und Eisens in dem Schwefelammoniumniederschlage auch eine andere der in §. 160 angegebenen Methoden wählen, aber wohl keine, die bei gleicher Genauigkeit so rasch zum Ziele führt als die angegebene. Bei einem zu hohen Gehalte von Eisenoxyd oder Eisenoxydul ist jedoch eine directe Zinkbestimmung vorzuziehen, vergl. §. 241, zweite Methode.

d. Die vom Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, kocht eine Zeit lang, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab und bestimmt Kalk und Magnesia nach §. 154. 6. (36.).

e. Man glüht eine besondere Probe in der Kugelröhre des Bd. I, S. 71 beschriebenen Apparates. Die Gewichtsabnahme der Kugelröhre gibt Wasser + Kohlensäure, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres das Wasser allein, die Differenz die Kohlensäure an. — Sollte ein bedeutenderer Gehalt an Eisenoxydul oder an Kalk diese indirecte Methode der Kohlensäurebestimmung ungenau machen oder Kohlensäure nur in sehr geringer Menge zugegen sein, so wendet man eine der in §. 139. II. e. beschriebenen Methoden an.

f. Enthält das Erz Eisenoxydul und Eisenoxyd, so bestimmt man den Gehalt an jenem in der im Kohlensäurestrom bereiteten salzsauren Lösung mit chromsaurem Kali (Bd. I, S. 281. b.).

C. Zinkblende.

§. 241.

Die Zinkblende besteht aus Schwefelzink, dem häufig andere Schwefelmetalle beigemengt sind, namentlich die des Bleies, Cadmiums, Kupfers, Eisens, Mangans. Zuweilen finden sich in den Blenden auch geringe Mengen von Arsen, Antimon, Nickel und Kobalt. Ausserdem hat man bei der Analyse auf die eingemengte Gangart Rücksicht zu nehmen.

Die Blende wird sehr fein zerrieben und bei 100° C. getrocknet.

(ein Salzsäureverhältniss, welches zur Trennung des Zinks von Kupfer, nicht aber von Cadmium geeignet ist) und den Niederschlag erst mit Salzsäure von 1,05 specif. Gew., welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, dann mit Schwefelwasserstoffwasser auswäscht.

Bestimmung aller Bestandtheile.

Erste Methode.

a. Man bestimmt in einer Portion den Schwefel und zwar am sichersten nach Bd. I, S. 506. 1. a., wobei zu beachten, dass die Blenden häufig bleihaltig sind.

b. Die Bestimmung der Metalle nimmt man in einer zweiten Portion vor. Man erhitzt zu dem Ende etwa 1 bis 2 Grm. zunächst mit rauchender Salzsäure bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, fügt dann etwas Salpetersäure auch etwa 5 bis 6 CC. reines Schwefelsäurehydrat zu, welches man zuvor mit etwas Wasser verdünnt hat, und verdampft, bis die Salzsäure und Salpetersäure entwichen sind. Man verdünnt alsdann mit 20 bis 30 CC. Wasser und filtrirt den Rückstand von der Lösung ab. Enthält ersterer — wie dies häufig der Fall — schwefelsaures Bleioxyd, so wäscht man ihn erst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Weingeist aus (das weingeistige Filtrat ist besonders aufzufangen). Der ausgewaschene Rückstand wird in Siedehitze wiederholt mit einer Lösung von essigsaurem Ammon behandelt, bis alles schwefelsaure Bleioxyd gelöst ist, und die etwa zurückbleibende Gangart geglüht und gewogen. Aus der Lösung in essigsaurem Ammon fällt man das Blei mit Schwefelwasserstoff aus und bestimmt es als schwefelsaures Bleioxyd (§. 116. 3).

Die schwefelsaure Lösung versetzt man mit Salzsäure von 1,1 specif. Gew. und zwar in dem Verhältnisse, dass auf 100 CC. Lösung 4 Thle. kommen, und verfährt alsdann wie in §. 240. b. — Bei an Eisen reichen Blenden verfährt man besser nach der zweiten oder dritten Methode oder man scheidet das Zink nach einem von Zimmermann in neuester Zeit mitgetheilten Verfahren*) bei Gegenwart von Rhodanammonium als Schwefelzink ab.

Zu dem Ende verdampft man die von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade fast zur Trockne, verdünnt sie und setzt vorsichtig kohlensaures Natron zu, zuletzt in verdünnterer Lösung, bis eben eine geringe Trübung bleibend eintritt, bis also die Flüssigkeit möglichst neutral gemacht ist; es ist dies Hauptbedingung für das Gelingen der Zimmermann'schen Methode. Man fügt jetzt einen Ueberschuss einer nicht zu verdünnten Rhodanammoniumlösung hinzu, spült die Wandungen des Gefässes (man bedient sich am besten eines Erlenmeyer'schen Kolbens) mit Wasser ab, erwärmt auf 60 bis 70° C. und leitet dann einen sehr mässigen Strom von Schwefelwasserstoffgas zu wiederholten Malen nicht zu lange ein, bis der Geruch nach diesem Gase bei einigem Stehen der Flüssigkeit an der

*) Ann. der Chem. 199. 1.

Luft nicht mehr verschwindet. Anfangs trübt sich die Flüssigkeit nur milchigweiss, erst später scheidet sich das Schwefelzink vollständig ab, während Eisen und Mangan (auch Nickel und Kobalt) gelöst bleiben. Man lässt in mässiger Wärme vollständig absitzen, filtrirt, wäscht den ganz weissen Niederschlag mit Wasser aus, dem man Schwefelwasserstoffwasser und Rhodanammoniumlösung zugesetzt hat, trocknet und glüht das Schwefelzink nach Bd. I, S. 252. 2. — Anstatt dieser Bestimmungsmethode kann man auch eine andere von Volhard angegebene*) anwenden. Sie besteht darin, dass man das Schwefelzink in Salzsäure löst, die Lösung in einer gewogenen Platinschale im Wasserbade zur Trockne verdampft, reines, alkalifreies, in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd im Ueberschuss zusetzt, wieder eindampft und glüht. Das so erhaltene Zinkoxyd wird gewogen.

In der vom Schwefelzink abfiltrirten Flüssigkeit werden zunächst die Rhodanverbindungen durch Erhitzen mit nach und nach in kleinen Portionen zugesetzter Salpetersäure vorsichtig zerstört (die Operation ist in einem geräumigen Kolben vorzunehmen), dann — wenn nöthig nach dem Filtriren — das Eisen durch Fällung als basisches Oxydsalz (Bd. I, S. 575. 3. a.) und eventuell im Filtrat das Mangan durch Schwefelammonium gefällt.

Zweite Methode (nach Hampe**).

a. Etwa 1 Grm. des bei 100° getrockneten fein zerriebenen Erzes behandelt man in einem Kolben mit langem Halse mit Salpetersäure in Kochhitze. Nachdem alle salpetrige Säure entfernt und die Flüssigkeit stark eingedampft ist, setzt man 30 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und etwa 200 CC. Wasser zu.

b. Man fällt die Lösung ohne vorherige Filtration mit Schwefelwasserstoff, ohne zu erwärmen, filtrirt nach vollständiger Ausfällung den Niederschlag sammt der ungelöst gebliebenen Gangart ab, wäscht aus, behandelt den Niederschlag auf dem Filter mit heisser nicht zu concentrirter Salpetersäure, stösst das Filter durch, spritzt alles Ungelöste in den untergestellten Kolben, wäscht das Filter aus, kocht die Flüssigkeit stark ein, versetzt mit etwa 200 CC. Wasser und 30 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., fällt abermals mit Schwefelwasserstoff und filtrirt die Flüssigkeit zu der ersten.

c. Die Filtrate kocht man in einem langhalsigen Kolben bis fast zur Trockne ein, übersättigt die nun von Schwefelwasserstoff freie, alles Eisen als Oxydsalz enthaltende kalte Lösung mit Ammon, filtrirt ab, wäscht aus, löst den Niederschlag auf dem Filter wieder in heisser mässig starker Salpetersäure, fällt nach dem Erkalten abermals mit überschüssigem

---

*) A. a. O. S. 6.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 362.

Ammon, filtrirt durch dasselbe Filter und wiederholt diese Operation des Auflösens in Salpetersäure und Fällens mit Ammon noch ein oder zwei Mal. Der Niederschlag enthält der Hauptsache nach Eisenoxyd, er kann aber auch Thonerde und Manganoxyduloxyd enthalten, daher Trennung nach §. 161.

d. Die in c. erhaltenen ammoniakalischen Flüssigkeiten säuert man mit Essigsäure an, verdünnt auf wenigstens 2 Liter und leitet Schwefelwasserstoff ein. Man lässt mindestens 12, besser aber 24 Stunden stehen, giesst erst die klare Flüssigkeit durch das Filter und bringt dann auch das ganz weisse Schwefelzink darauf. Bei der starken Verdünnung und dem Umstand, dass bei der Analyse Salzsäure und nicht flüchtige Stoffe nicht zugesetzt werden, genügt ein kurzes Auswaschen mit Schwefelwasserstoffwasser, dem man etwas essigsaures Ammon zugesetzt hat. — Das getrocknete Schwefelzink schmelzt man in einem Rose'schen Tiegel sammt der Filterasche mit etwas reinem Schwefel fest und behandelt es dann nach §. 108. 2.

e. Die vom Schwefelzink getrennte Flüssigkeit versetzt man in einer grossen Flasche mit Ammon bis zur alkalischen Reaction, fügt etwas Schwefelammonium zu und lässt mindestens 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Scheidet sich ein Niederschlag ab, so ist zu untersuchen, ob derselbe noch Zink enthält, was bei richtiger Arbeit nicht der Fall sein wird. In der Regel ist der so entstehende Niederschlag Mangansulfür.

f. Den in b. erhaltenen Filterinhalt behandelt man mit etwas Brom enthaltender Salzsäure, wobei die Gangart ungelöst bleibt. Dieselbe wird getrocknet und gewogen. Der Vorsicht halber prüft man, ob sie beim Erhitzen mit einer Lösung von essigsaurem Ammon an diese kein schwefelsaures Bleioxyd abgibt.

g. Die in f. erhaltene bromhaltige salzsaure Lösung erwärmt man mit Ammon, um den Bromüberschuss zu entfernen, und bestimmt alsdann die in der Lösung enthaltenen Metalle (Blei, Kupfer, Cadmium, Arsen, Antimon) nach den Methoden der §§. 163 und 164.

h. Die Bestimmung des Schwefels führt man wie bei der ersten Methode aus.

Dritte Methode (nach Classen *).

Man erhitzt die Blende mit concentrirter Salzsäure, setzt gegen Ende etwas Salpetersäure zu, verdampft den Ueberschuss der Säuren, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, filtrirt die Gangart ab und fällt die Metalle der fünften und sechsten Gruppe mit Schwefelwasserstoff, vergl. §. 240. a. und b. — Filtrat und Waschwasser dampft man ein, zuletzt unter Zusatz von Salpetersäure oder Bromwasser, so dass sicher alles Eisen als Oxyd, beziehungsweise Chlorid vorhanden. Der

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 471, — 18. 190. 381. 397.

Ueberschuss der Säuren wird durch Abdampfen im Wasserbade entfernt. Nach dem Erkalten fügt man 10 CC. Bromwasser zu und digerirt einige Zeit im Wasserbade.

Man fügt nunmehr ungefähr die siebenfache Menge der vorhandenen Oxyde einer Lösung von neutralem oxalsaurem Kali (1 : 3) zu, erwärmt etwa $^1/_4$ Stunde im Wasserbade und bringt einen etwa ungelösten Rest von basischem Eisenoxydsalz durch tropfenweises Zufügen von Essigsäure in Auflösung. War die zugesetzte Menge von oxalsaurem Kali genügend, so erhält man jetzt eine vollkommen klare, mehr oder weniger grün gefärbte Lösung, war dagegen die Menge des oxalsauren Kalis zur Bildung von oxalsaurem Eisenoxydkali und oxalsaurem Zinkoxydkali ungenügend, erscheint daher die Flüssigkeit durch oxalsaures Zinkoxyd getrübt, so muss noch oxalsaures Kali zugesetzt werden, bis eine klare Auflösung entstanden ist. Man erhitzt die Flüssigkeit nunmehr zum Kochen und versetzt unter Umrühren mit concentrirter Essigsäure von etwa 80 Proc. Essigsäurehydrat. Die Menge der Essigsäure muss wenigstens ein gleiches Volum der zu fällenden Flüssigkeit betragen. Hierdurch scheidet sich alles Zink als schweres krystallinisches oxalsaures Zinkoxyd aus, während das Eisen gelöst bleibt. Das gut bedeckte Becherglas erhitzt man noch etwa 6 Stunden lang auf etwa 50°, filtrirt noch heiss ab, wäscht mit einer Mischung aus gleichen Raumtheilen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser vollständig aus, trocknet den Niederschlag, verbrennt erst das Filter am Platindraht, erhitzt dann den Niederschlag im bedeckten Platintiegel erst ganz schwach, steigert die Temperatur nach und nach, glüht schliesslich bei Luftzutritt und wägt. Man erhitzt jetzt den Glührückstand mit etwas Wasser und prüft die Reaction. Ist sie alkalisch, so entfernt man das noch vorhandene kohlensaure Kali durch Auswaschen und wägt wieder.

Enthält das Erz Mangan, so enthält das Zinkoxyd dessen ganze Menge als Manganoxyd. Ist dieselbe wägbar, so bestimmt man das Mangan nach Bd. I, S. 589. d. — Die Menge des Zinkoxyds ergibt sich alsdann aus der Differenz.

Das Eisen kann in der vom oxalsauren Zinkoxyd abfiltrirten Flüssigkeit durch Ammon ausgefällt werden. Die Bestimmung des Schwefels führt man wie bei der ersten Methode aus.

Die von Classen mitgetheilten Beleganalysen lieferten sehr befriedigende Resultate. Mir ist die Methode aus eigener Erfahrung noch nicht genügend bekannt, um ein Urtheil über dieselbe abgeben zu können.

D. Zinkerze überhaupt.

I. Maassanalytische Bestimmung ihres Zinkgehaltes.

§. 242.

Da die gewichtsanalytischen Methoden der Zinkbestimmung viel Zeit in Anspruch nehmen, so bedient man sich in den Hüttenwerken fast ausschliesslich maassanalytischer Methoden, welche bei für die meisten Zwecke genügender Genauigkeit viel rascher ausgeführt werden können.

a. Schwefelnatrium-Methode.

Dieses Verfahren, zuerst von Schaffner *) angegeben, ist im Laufe der Zeit mannigfach modificirt worden. Die in der Anmerkung angegebenen Citate gestatten Belehrung darüber **).

In der Praxis haben sich folgende Arten der Ausführung am besten bewährt:

α. Mit modificirter Schaffner'scher Endreaction.

Erfordernisse.

Schwefelnatriumlösung. Man bereitet dieselbe entweder durch Auflösen von krystallisirtem Schwefelnatrium in Wasser (etwa 100 Grm. des ersteren auf 1000 bis 1200 CC. Wasser) oder durch Uebersättigen einer von Kohlensäure freien Natronlauge mit Schwefelwasserstoff und darauf folgendes Erhitzen der Lösung in einer Kochflasche zur Austreibung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs. Die auf jene oder diese Art bereitete Lösung wird alsdann so verdünnt, dass 1 CC. etwa 0,01 Grm. Zink fällt (vergl. unten).

Zinklösung. Zur Herstellung einer Zinklösung von genau bekanntem Gehalte löst man 10 Grm. chemisch reines Zink oder 12,459 Grm. reines Zinkoxyd in Salzsäure, oder 44,122 Grm. trocknen krystallisirten Zinkvitriol oder 68,133 Grm. trocknes krystallisirtes schwefelsaures Zinkoxydkali in Wasser und verdünnt die Lösung mit Wasser zu 1 Liter. Jeder Cubikcentimeter enthält alsdann 0,01 Grm. Zink.

Eisenoxydhydrat. Man löst 3 Grm. Eisendraht in Salzsäure unter Erhitzen auf, führt das Eisenchlorür alsdann durch Kochen mit

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 73. 410.

**) C. Künzel (Journ. f. prakt. Chem. 88. 486), — C. Groll (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 21), — Stadler (daselbst 4. 213 und 468), — Deus (daselbst 9. 465), — Schott (daselbst 10. 209), — Laur (Berg- und Hüttenmänn. Zeitung 35. 148. 173), — Thum (daselbst 35. 225), — Tobler (daselbst 35. 304, Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 357), — W. Hampe und Fraatz (daselbst 17. 359).

etwas Salpetersäure in Chlorid über und verdünnt die Lösung auf 100 CC. Von der Lösung bringt man kurz vor der Verwendung stets die nämliche Tropfenzahl (1 bis 2 Tropfen) in 1 CC. unverdünntes wässeriges Ammoniak, wobei jeder Tropfen einen ringförmigen Klumpen von Eisenoxydhydrat liefert, der einige Augenblicke gebraucht, um das gewünschte Maximum von Dichtigkeit zu erreichen. Nach einer Minute ist das im Ammoniak suspendirte Eisenoxydhydrat zum Gebrauche geeignet (Thum).

Ausführung.

Lösung des Erzes und Bereitung der ammoniakalischen Zinklösung.

Man bringt von reichen Erzen etwa 1 Grm., von ärmeren etwa 2 Grm. des fein geriebenen, lufttrocknen oder bei 100° C. getrockneten Erzes*) in einen kleinen Kolben, löst in Salzsäure und etwas Salpetersäure unter Erwärmen auf und verjagt den Ueberschuss der Säuren durch Abdampfen. Ist Blei zugegen, so verdampft man zu dessen Abscheidung die Lösung mit Schwefelsäure, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und filtrirt. Sind auch noch andere Metalle der fünften und sechsten Gruppe vorhanden, so fällt man diese mit Schwefelwasserstoff aus (vergl. §. 240. a. und b.).

Die Lösung, welche Metalle der fünften und sechsten Gruppe nicht oder nicht mehr enthält, kocht man erforderlichen Falls mit Salpetersäure, um alles Eisen in Oxyd oder Chlorid überzuführen, fügt — bei Anwesenheit von Mangan — etwas Bromsalzsäure zu, verdünnt mit Wasser, setzt sodann zu der kalten Lösung Ammoniakflüssigkeit im Ueberschuss und filtrirt den der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat bestehenden Niederschlag ab. Ist derselbe gering, so wäscht man ihn mit lauem Wasser und wässerigem Ammoniak nach, bis man im ablaufenden Wasser mit Schwefelammonium oder Schwefelnatrium keine weisse Trübung von Schwefelzink mehr bekommt; denn in diesem Falle kann man in der Regel den unauswaschbaren Zinkgehalt des Eisenoxydhydrates (der nach Hampe und Fraatz annähernd $^1/_5$ des Gewichtes des vorhandenen Eisens beträgt) vernachlässigen, — ist aber der Eisenoxydhydratniederschlag bedeutend, so löst man den nur mässig ausgewaschenen in Salzsäure und fällt das Eisenoxyd neuerdings und zwar am besten nach §. 160 3. a. oder auch 4. als basisches Salz. Die davon abfiltrirte Lösung concentrirt man durch Abdampfen, versetzt sie mit überschüssigem Ammoniak, filtrirt, wenn nöthig, vereinigt sie mit der Hauptlösung und bringt auf 1 Liter. Enthält das Zinkerz eine in Betracht kommende Menge Mangan, so versetzt man die von dem basischen Eisenoxydsalz getrennte,

*) Enthalten die Erze organische Materien, so sind dieselben zur Zerstörung derselben gelinde zu glühen.

durch Abdampfen concentrirte Flüssigkeit mit Bromsalzsäure, bevor man Ammon im Ueberschuss zufügt, filtrirt nach längerem Stehen den Manganhyperoxydhydratniederschlag*) ab und bringt auf 1 Liter.

Titrirung der Lösung.

Man fügt zu $^1/_2$ Liter der ammoniakalischen Zinklösung das in Ammoniak suspendirte Eisenoxydhydrat (siehe oben) und dann aus einer Bürette von der Schwefelnatriumlösung bis die der Hauptmasse nach am Boden des Becherglases befindlichen Eisenoxydhydratflocken eben braun oder schwarz (für eine dieser Nüancen muss man sich ein für alle Mal entscheiden) werden und liest ab. — Man misst jetzt eine der verbrauchten Schwefelnatriumlösung annähernd entsprechende Menge der Zinklösung von bekanntem Gehalte ab, versetzt sie mit Ammoniak im Ueberschuss, verdünnt die Lösung mit Wasser, so dass das Volumen dem der zuerst titrirten Lösung möglichst gleich ist, fügt eine gleiche Menge in Ammoniak suspendirtes Eisenoxydhydrat hinzu und lässt alsdann von der Schwefelnatriumlösung zufliessen, bis der Farbenton des Eisenoxydhydrats — nach gleicher Zeitdauer — dieselbe Nüance in Braun oder Schwarz zeigt, welche man bei der ersten Titrirung hat gelten lassen. Glaubt man bei dieser den Endpunkt nicht scharf getroffen zu haben, so gestattet das zweite $^1/_2$ Liter Wiederholung.

Man erfährt so die Beziehung der Schwefelnatriumlösung zur Zinklösung von bekanntem Gehalt, wie zu der von noch unbekanntem Gehalt genau und kann somit den Zinkgehalt in der Lösung des Erzes leicht berechnen. Eine Correctur für zum Schwärzen des Eisenoxydhydrates erforderliches Schwefelnatrium hat nicht stattzufinden, weil Titrirung und Feststellung des Wirkungswerthes unter ganz gleichen Umständen und bei Verwendung von Lösungen von fast gleichem Zinkgehalte vorgenommen worden sind (Thum, Hampe). Aber wenn auch alle diese Vorsichtsmaassregeln angewandt werden, lässt sich mit Hülfe der genannten Methode doch nur eine Genauigkeit bis zu 0,5 Proc. erreichen (Hampe).

Barreswil**) bedient sich statt der Eisenoxydhydratflocken kleiner Stückchen verglühten Porzellans, die mit Eisenchloridlösung getränkt und in die ammoniakalische Zinklösung geworfen werden.

β. Mit Künzel-Groll'scher Endreaction.

Erfordernisse.

Schwefelnatriumlösung und Zinklösung von bekanntem Gehalte wie in α., ausserdem reine verdünnte Nickelchlorürlösung.

---

*) Alle auf diese oder ähnliche Art erhaltenen Manganhyperoxydhydratniederschläge halten etwas Zink zurück.

**) Journ. de pharm. 1857. S. 431, — Polytechn. Centralbl. 1858. S. 285.

Ausführung.

Die Lösung des Erzes und die Ueberführung des Zinkes in 1 Liter einer von anderen Schwermetallen freien ammoniakalischen Lösung bereitet man wie in α.

Man lässt jetzt zu $^1/_2$ Liter dieser Lösung aus einer Bürette von der Schwefelnatriumlösung so lange zulaufen, als noch ein deutlicher Niederschlag entsteht, rührt alsdann tüchtig um, bringt mittelst des Glasstabes einige Tropfen der Flüssigkeit auf eine glatte weisse Porzellanplatte und setzt einen Tropfen reine verdünnte Nickelchlorürlösung in der Weise zu, dass er in die Mitte der auf der Porzellanplatte etwas ausgebreiteten Flüssigkeit kommt. Ist noch nicht alles Zink durch die Schwefelnatriumlösung gefällt, so bleibt der äussere Rand des Nickelchlorürtropfens blau oder grün, und in diesem Falle fährt man mit dem Zusatze von Schwefelnatrium fort unter zeitweisem Probiren, bis sich um den Rand des Nickelchlorürtropfens eine grauschwärzliche Färbung zeigt. Die Reaction ist alsdann beendigt, alles Zink ausgefällt und etwas Schwefelnatrium im Ueberschuss. Die Stärke der Färbung des Nickelchlorürtropfens ist genau zu beachten, da sie bei den folgenden Versuchen als Anhaltspunkt dienen muss. Zur Ueberzeugung, dass alles Zink ausgefällt ist, kann man einige Zehntel-Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung mehr zusetzen, wodurch alsdann die Färbung des Nickelchlorürtropfens stärker schwarz werden muss. Man notirt die verbrauchten Cubikcentimeter Schwefelnatriumlösung und wiederholt den Versuch mit dem zweiten $^1/_2$ Liter der ammoniakalischen Lösung, indem man die nöthige Menge Schwefelnatriumlösung weniger 1 CC. auf einmal zulaufen lässt und hierauf je 0,2 CC. weiter zusetzt, bis die Endreaction erreicht ist. Der letztere Versuch gilt als der richtigere.

Man misst nun so viel der Zinklösung von bekanntem Gehalte ab, als der bei dem letzten Versuche verbrauchten Schwefelnatriumlösung entspricht, setzt Ammoniak im Ueberschuss, dann so viel Wasser zu, dass das Volum dem der zuerst titrirten Lösung annähernd gleichkommt und lässt alsdann Schwefelnatriumlösung zufliessen bis zu erreichter Endreaction. Man erfährt so wieder die Beziehung der Schwefelnatriumlösung zur Zinklösung von bekanntem und von unbekanntem Gehalt und kann somit den Zinkgehalt des Erzes leicht berechnen.

Die Fehler, welche bei genauem Arbeiten nach dieser Methode vorkommen, übersteigen nach C. Künzel $^1/_2$ Proc. nicht.

In Betreff anderer Reactionen, mit Hülfe deren geringe Mengen Schwefelnatrium in der gefällten Zinklösung erkannt werden können, erwähne ich noch kurz Folgendes:

Deus gelangte bei seiner Kritik der Endreactionen zu dem Resultate, dass mit Kobaltchlorürlösung (in 100 CC. 0,27 Grm. Kobalt enthaltend) getränktes und wieder getrocknetes Filtrirpapier die sicherste Endreaction liefere. Das Papier zeigt beim Betupfen mit der nur suspendirtes

Schwefelzink enthaltenden Flüssigkeit einen weissen, an der Peripherie blassblau auslaufenden Kreis. Sobald aber der geringste Ueberschuss von Schwefelnatrium vorhanden ist, tritt inmitten des weissen Ringes eine dunkle, scharf begrenzte Färbung auf.

Auch die Bildung von Schwefelblei ist vielfach als Endreaction benutzt worden, und ich gebe dem folgenden Verfahren, welches ich schon vor langer Zeit einführte*), allen anderen Methoden gegenüber immer noch den Vorzug. Man befeuchte ein Stück weisses Filtrirpapier mit Bleizuckerlösung, lege es auf eine Fliesspapierunterlage, tröpfle etwas kohlensaures Ammon darauf, so dass sich auf dem mässig feuchten Papier ein dünner Ueberzug von kohlensaurem Bleioxyd bildet, lasse den Ueberschuss der Feuchtigkeit von der Unterlage einsaugen und breite sodann das Bleipapier auf einen Porzellanteller aus. Sobald man glaubt, dass das Zink bald ausgefällt sein könne, legt man ein Stückchen Filtrirpapier auf das Bleipapier und bringt mit einem stumpfen Glasstab unter mässigem Aufdrücken einen Tropfen auf ersteres. So lange das Schwefelnatrium noch nicht vorwaltet, bildet sich auf dem Bleipapier kein brauner Fleck, sobald es aber in kleinem Ueberschuss vorhanden ist, tritt er auf. — Schott wendet das geleimte, mit Bleiweissüberzug versehene Papier an, welches unter dem Namen Polkapapier im Handel ist und zur Herstellung von Visitenkarten dient. Hebt man mit einer Glasröhre etwas von der das suspendirte Schwefelzink enthaltenden Flüssigkeit heraus und lässt die Flüssigkeit über einen Streifen Polkapapier in das Becherglas zurückfliessen, so färbt sich dasselbe nicht braun; sobald die Flüssigkeit aber etwas Schwefelnatrium enthält, bildet sich da ein brauner Ring, wo die Flüssigkeit zwischen dem Röhrenende und dem Papier durchgeflossen ist.

b. Ferrocyankalium-Methode.

Das Ferrocyankalium als Fällungsmittel des Zinks zum Behufe maassanalytischer Bestimmung des Zinks ist zuerst von Galletti**) angewandt worden. Derselbe fällt aus essigsaurer Lösung bei 40°. Das milchartige Aussehen, welches die Flüssigkeit beim Vorwalten von Ferrocyankalium annimmt, dient ihm als Endreaction. Er löst 32,485 Grm. krystallisirtes Ferrocyankalium zum Liter und nimmt an, dass alsdann 100 CC. 1 Grm. Zink als Ferrocyanzink fällen. Da aber der Niederschlag nicht, wie er unterstellt, reines Ferrocyanzink, sondern Ferrocyanzinkkalium ist***), so ist diese Annahme nicht richtig. In späteren Mittheilungen†) hat Galletti die ursprüngliche Methode in Betreff der Abscheidung des Eisens modificirt. — Von Renard††) ist die Methode dahin

*) Siehe die 5. Aufl. S. 814.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 213.

***) Reindel, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 460, — Neues Handwörterbuch der Chemie 3. 244.

†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 135 und 14. 190. — ††) Daselbst 8, 459.

abgeändert worden, dass er zu der ammoniakalischen Zinklösung Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Gehalte im Ueberschuss setzt, auf ein bestimmtes Volumen bringt, einen aliquoten Theil abfiltrirt, viel Salzsäure zusetzt (auf 100 CC. Flüssigkeit 30 CC. Salzsäure), den Ueberschuss des Ferrocyankaliums mit übermangansaurem Kali bestimmt (vergl. Bd. I, S. 498. g.), so die zur Fällung des Zinks verwandte Menge des Ferrocyankaliums erfährt und daraus die Quantität des Zinks berechnet.

Die einfachste Form hat endlich C. Fahlberg*) der Ferrocyankaliummethode gegeben.

Er wendet eine Ferrocyankaliumlösung an, von der 1 CC. 0,01 Grm. Zink fällt. Die Zinklösung von bekanntem Gehalt wird bereitet durch Auflösen von 10 Grm. reinem Zink in Salzsäure, Zusatz von 50 Grm. Chlorammonium und Verdünnen zu 1 Liter. Der Zusatz von Chlorammonium erweist sich günstig, weil bei seiner Anwesenheit der durch Ferrocyankalium hervorgebrachte Niederschlag feinflockig wird und kein Ferrocyankalium einschliesst.

Zur Feststellung des Wirkungswerthes der Ferrocyankaliumlösung, welche man durch Auflösen von 46 bis 48 Grm. krystallisirtem Ferrocyankalium zu 1000 CC. bereitet, füllt man eine Bürette mit der Zinklösung, eine zweite mit der Ferrocyankaliumlösung, bringt 50 CC. der Zinklösung in ein Becherglas, setzt 10 bis 15 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. und 450 CC. Wasser hinzu und lässt alsdann unter gutem Umrühren die Ferrocyankaliumlösung zufliessen und zwar in Mengen von 1 bis 2 CC., bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf einer Porzellanplatte zusammengebracht mit einem Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Uranoxyd, einen bleibenden braunrothen Fleck erzeugt. Man lässt dann von der Zinklösung vorsichtig zufliessen, bis die genannte Reaction wieder verschwindet und endlich zweitropfenweise von der Ferrocyankaliumlösung, bis sie eben wieder eintritt. Hat man so z. B. zu 51 CC. Zinklösung 48 CC. Ferrocyankaliumlösung gebraucht, so verdünnt man letztere so, dass auf je 48 CC. noch 3 CC. Wasser kommen.

Die Erzlösung wird bereitet wie oben angegeben. Nach Entfernung der Metalle der fünften und sechsten Gruppe und des Eisens neutralisirt man $^1/_2$ Liter der ammoniakalischen Lösung mit Salzsäure, setzt weitere 10 bis 15 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. hinzu und titrirt alsdann, unbekümmert ob Mangan zugegen ist oder nicht, mit der Ferrocyankaliumlösung. Der Umstand, dass bei der Fahlberg'schen Methode, d. h. beim Titriren in reichlich Salzsäure enthaltender Flüssigkeit (in welcher Ferrocyanmangan löslich ist) das Mangan nicht entfernt zu werden braucht, lässt von den verschiedenen Modificationen der Ferrocyankaliummethoden die Fahlberg'sche als die bequemste erscheinen. In Betreff der Genauigkeit hat man sich auf Differenzen bis höchstens 0,5 Proc. gefasst zu machen.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 379.

c. Methode von C. Mann*).

Diese Methode, welche ein wenig mehr Umstände macht als die vorigen, aber genauere Resultate liefert, beruht darauf, dass sich hydratisches Schwefelzink und feuchtes Chlorsilber leicht und vollständig umsetzen zu Schwefelsilber und neutralem Chlorzink. Ermittelt man daher im Filtrate das Chlor, so ergibt sich auch der Gehalt an Zink.

Erfordernisse.

Gut ausgewaschenes, feuchtes Chlorsilber. Dasselbe ist gegen Lichteinwirkung geschützt unter Wasser aufzubewahren.

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche in 1 CC. 0,03318 Grm. Silber, entsprechend 0,01 Grm. Zink, enthält. Dieselbe bereitet man durch Auflösen von 33,18 Grm. reinen Silbers in Salpetersäure, Wegkochen der salpetrigen Säure und Verdünnen der Lösung zu 1 Liter.

Rhodanammoniumlösung, von welcher 3,0 CC. 1 CC. der Silberlösung eben ausfällen.

Kalt gesättigte Lösung von Eisenammoniakalaun.

Ausführung.

Man löst 0,5 bis 1,0 Grm. des Erzes in Salpetersäure, scheidet die Metalle der fünften Gruppe durch Schwefelwasserstoff, Eisen und Thonerde durch doppelte Fällung mit Ammon ab. Die vereinigten Filtrate säuert man mit Essigsäure an, leitet Schwefelwasserstoff ein bis zur Ausfällung des Zinks, treibt den Ueberschuss des Gases durch tumultuarisches Kochen so weit aus, bis Bleipapier von einem durchfiltrirten Tropfen der Flüssigkeit nicht mehr verändert wird, lässt die Flüssigkeit sich absetzen, decantirt heiss, filtrirt, bringt das nicht weiter ausgewaschene Filter sammt dem Schwefelzink in ein kleines Becherglas, fügt 30 bis 50 CC. heisses Wasser zu, rührt um, fügt Chlorsilber im Ueberschuss zu, kocht bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden und setzt der siedenden Flüssigkeit zuletzt noch 5 bis 6 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 6) zu. Einige Minuten genügen so, die vollständige Umwandlung des Schwefelzinks in Chlorzink zu bewirken.

Man filtrirt den Niederschlag von Schwefel- und Chlorsilber ab, wäscht aus und bestimmt in der Lösung das Chlor nach der Volhard'schen Methode**).

Zu dem Ende setzt man zu der Chlorzinklösung, welche 200 bis 300 CC. betragen mag, 5 CC. der Eisenalaunlösung und soviel Salpetersäure, dass die Farbe des Eisenoxydsalzes verschwindet; dann gibt man

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 162.

**) Daselbst 18. 272.

eine abgemessene Menge der Silberlösung zu und zwar etwas mehr als nöthig, um alles Chlor zu fällen, und lässt nun, ohne das Chlorsilber abzufiltriren oder auch nur durch Schütteln oder Kochen sein Zusammenballen zu bewirken, sofort aus einer zweiten Bürette von der Rhodanammoniumlösung zutropfen, indem man durch fortwährendes Umschwenken für rasche Vermischung der eingefallenen Tropfen mit der übrigen Flüssigkeit Sorge trägt. Sobald die Flüssigkeit eine lichtgelb-bräunliche Farbe angenommen hat, welche nach dem Umschwenken bei ruhigem Stehen der Mischung sich etwa 10 Minuten bleibend erhält, ist die Ausfällung des Silbers beendigt. Man zieht jetzt die der verbrauchten Rhodanammoniumlösung entsprechenden Cubikcentimeter Silberlösung von der im Ganzen zugesetzten Silberlösung ab und bringt für jeden Cubikcentimeter der übrig bleibenden Silberlösung (welche dem Chlor des Chlorzinks entspricht) 0,01 Grm. Zink in Rechnung.

Die von Mann mitgetheilten Beleganalysen sind in hohem Grade befriedigend, und auch in meinem Laboratorium sind recht gute Resultate erhalten worden.

Auf die Volhard'sche Methode der Silberbestimmung gründet sich auch die Methode der Zinkbestimmung von J. B. Schober *). Derselbe fällt das Zink mit Schwefelnatriumlösung, zersetzt dessen Ueberschuss durch Silberlösung und bestimmt endlich den Ueberschuss dieser mit Rhodanammonium. Die Methode ist zu umständlich und wird sich schwerlich Bahn brechen.

II. Elektrolytische Bestimmung des Zinkgehaltes der Zinkerze.

§. 243.

In Betreff der elektrolytischen Ausfällung des Zinkes finden sich in der Literatur schon eine Reihe von Angaben **). Aus denselben ergibt sich, dass die elektrolytische Ausfällung ohne Schwierigkeit bewerkstelligt werden kann. In Betreff der Art, wie dies am besten geschieht, weichen die verschiedenen Forscher von einander ab.

Parodi und Mascazzini ***) empfahlen zuerst die Ausfällung aus der schwefelsauren, mit einem Ueberschuss von essigsaurem Ammon versetzten Lösung, später †) gaben sie folgendem Verfahren den Vorzug:

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 467.

**) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 24, — 15. 303, — 16. 469, — 17. 216, — 18. 587, — 18, 588.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 469.

†) Daselbst 18. 587.

Man bringe das Zink (0,1 bis 0,25 Grm.) als Sulfat in Lösung, setze 4 CC. einer Lösung von essigsaurem Ammon (offenbar einer ziemlich concentrirten) und 2 CC. einer (offenbar auch concentrirten) Lösung von Citronensäure zu, verdünne auf 200 CC., bringe die Elektroden *) ein, so dass ihr Abstand nur wenige Millimeter beträgt, und schliesse den Strom; der Platinconus muss als negative Elektrode dienen. Das Becherglas wird mit einer entsprechend vorgerichteten Glasplatte bedeckt. Der mittelst einer Clamond'schen Thermosäule erzeugte Strom sei so stark, dass er in der Stunde 250 bis 300 CC. Knallgas entwickelt. Wird eine herausgenommene Probe durch Ferrocyankalium nicht mehr getrübt, so ist die Abscheidung des Zinkes beendigt. Man entfernt die Flüssigkeit mittelst eines Hebers, wäscht den Conus mit Wasser und unterbricht den Strom. Der Conus mit dem ausgeschiedenen Zink wird schliesslich noch zweimal mit absolutem Alkohol abgewaschen, dann bei 40 bis 50° unter Luftzutritt getrocknet und gewogen.

Enthalten die Erze Blei, Cadmium, Eisen etc., so sind diese Metalle erst nach den in §. 242 angegebenen Methoden zu entfernen.

Alf. Riche **) übersättigt die von anderen Metallen befreite schwefelsaure oder salpetersaure Lösung des Zinkerzes mit Ammoniak, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag von Zinkoxydhydrat wieder gelöst hat, setzt dann Essigsäure im Ueberschuss zu und unterwirft der Elektrolyse. Das Zink setzt sich auf dem als negative Elektrode dienenden Platinconus fest an.

F. Beilstein und L. Jawein ***) versetzen die schwefelsaure Lösung des Zinkes, beziehungsweise die in geeigneter Art vorbereitete Lösung des Zinkerzes, mit Natron bis zur Entstehung eines Niederschlages und dann so lange mit Cyankalium, bis klare Lösung erfolgt. Zur Erzeugung des Stromes dienen vier Bunsen'sche Elemente. Erhitzt sich die Flüssigkeit, so stellt man das Becherglas in kaltes Wasser. Hält man die Ausfällung für beendigt, so hebt man die Elektroden aus der Flüssigkeit, spült den Conus mit Wasser, Alkohol, Aether ab, trocknet im Exsiccator, dann bei 100°, wägt und löst das Zink in Salzsäure oder Salpetersäure. Man reinigt und wägt den Conus, hängt die Elektroden neuerdings in die Lösung ein und beobachtet, ob noch weitere Ausfällung des Zinkes erfolgt.

E. Metallisches Zink.

§. 244.

Das metallische Zink, wie es in den Hüttenwerken gewonnen wird, enthält mancherlei Verunreinigungen. Mit dem Studium derselben haben

---

*) Da das elektrolytische Verfahren eine besonders wichtige Anwendung zur Abscheidung des Kupfers findet, sollen die Einzelheiten desselben bei der Analyse der Kupferverbindungen beschrieben werden.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 216.

***) Daselbst 18. 588.

sich mehrere Chemiker beschäftigt, namentlich aber C. W. Eliot und Fr. H. Storer*), welche 10 Sorten Zink (deutsche, englische, französische, belgische, amerikanische) einer äusserst sorgfältigen Untersuchung unterwarfen.

Die wesentlichsten Resultate ihrer Untersuchungen sind folgende:

Fast alle Zinke (von 10 Sorten 9) enthalten Blei und zwar zwischen 0,079 und 1,66 Proc. — Alle enthalten geringe Mengen von Cadmium. Die Mengen des Cadmiumoxyds, welches bei manchen Zinken noch geringe Mengen von Zinnoxyd enthielt, die aus 100 Thln. Zink erhalten wurden, betrugen 0,0035 bis 0,4471. — Alle Zinke enthalten Eisen und zwar in Mengen, welche zwischen 0,0549 und 0,2088 Proc. schwanken. Kupfer fand sich nur in einer Probe. — Arsen findet sich nicht so verbreitet, als gewöhnlich angenommen wird; nicht wenige Zinke sind frei davon, andere enthalten Spuren, manche sehr deutliche. — Von sonstigen Metallen kommen Nickel, Kobalt, Mangan und Antimon nur ganz ausnahmsweise in äusserst geringen Mengen vor. — Kohlenstoff findet sich in der Regel in den Zinken nicht, zuweilen in Spuren, ebensowenig Silicium. — Schwefel findet sich stets, aber nur in geringen Spuren. — Auf Phosphor, von dem sich auch Spuren im Zink finden können, dehnten Eliot und Storer ihre Untersuchung nicht aus.

Für alle gewöhnlichen Fälle genügt es, das Blei, das Eisen und das Cadmium quantitativ zu bestimmen. In Betreff der anderen Verunreinigungen genügt in der Regel der qualitative Nachweis.

Die Analyse wird zweckmässig also ausgeführt:

1) Behandle etwa 30 Grm. des granulirten oder — falls Blech vorliegt — zerschnittenen Zinkes mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure, 4 Thle. Wasser) unter mässigem Erwärmen. Wenn das Zink fast vollständig gelöst ist, giesst oder filtrirt man die Zinklösung von dem ungelösten schwarzen Rückstand ab, wäscht denselben aus, löst ihn in ein wenig Salpetersäure (ein etwa bleibender Rückstand wäre auf Zinn zu prüfen), verdampft unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure bis alle Salpetersäure entwichen ist, behandelt den Rückstand mit derselben verdünnten Schwefelsäure etc. und bestimmt überhaupt das abgeschiedene schwefelsaure Bleioxyd nach §. 116. 3. a. β.

2) Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit verdünnt man mit Wasser, setzt auf je 100 CC. 4 CC. Salzsäure von 1,12 zu und leitet etwa 15 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein, um Cadmium und etwa hier noch vorhandene Spuren von Zinn, vielleicht auch von Kupfer, zu fällen. — Da Antheile von Cadmium etc. auch in die Hauptzinklösung übergegangen sein könnten, behandelt man auch diese nach geeignetem Verdünnen und nach Zusatz von je 4 CC. Salzsäure auf je 100 CC. Flüssigkeit etwa 15 Minuten lang mit Schwefel-

*) Memoirs of the American Academy of Arts and Sciences, New Series Vol. VIII. S. 57 bis 94.

wasserstoff. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so filtrirt man denselben durch dasselbe Filterchen, auf welchem sich der aus dem Filtrat vom schwefelsauren Bleioxyd befindet. Nach kurzem Auswaschen löst man den Filterinhalt in 2 CC. Bromsalzsäure, fügt noch 2 CC. Salzsäure zu, verdünnt mit 100 CC. Wasser, verjagt das Brom durch Erhitzen und fällt mit Schwefelwasserstoff wie zuvor. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen und das Filter getrocknet, tränkt man es mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Ammon, trocknet, äschert ein, erhitzt den Rückstand mit ein wenig Schwefelsäure, verdampft dieselbe und wägt das erhaltene schwefelsaure Salz (§. 121. 3). Löst sich dasselbe in Wasser unter Zusatz von etwas überschüssigem Ammoniak zur farblosen und klaren Flüssigkeit, welche durch Schwefelammonium gelb gefällt wird, so kann das gewogene schwefelsaure Salz direct als schwefelsaures Cadmiumoxyd in Rechnung gebracht werden; wäre dagegen die ammoniakalische Lösung blau, so müsste eine Trennung von Cadmiumoxyd und Kupferoxyd vorgenommen werden (§. 163). Bleibt beim Behandeln des schwefelsauren Salzes mit Wasser und Ammoniak ein unlöslicher Rückstand, so ist derselbe auf Zinn zu prüfen.

3) Zur Bestimmung des Eisens löst man am besten eine neue Quantität von mindestens 10 Grm. in reiner verdünnter Schwefelsäure (Apparat siehe Bd. I, S. 275, Fig. 80), giesst die erkaltete Lösung in ein Becherglas ab, spült das ausgeschiedene schwammige Blei wiederholt nach und bestimmt das als schwefelsaures Oxydul in Lösung befindliche Eisen mit einer entsprechend verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali nach Bd. I, S. 280. *β*.

Die qualitative Nachweisung des Arsens bewirkt man am besten mittelst des Marsh'schen Verfahrens, Modification von Otto, vergl. meine Anl. zur qualit. Analyse, 14. Aufl. S. 188 unter Anwendung einer absolut reinen Schwefelsäure. — Einen Gehalt an Schwefel entdeckt man am einfachsten beim Auflösen des Zinkes in Salzsäure und Prüfung, ob das entweichende Gas alkalische Bleilösung oder Bleipapier schwärzt. Es ist dabei die grösste Vorsicht bei Wahl der Säure nöthig; denn enthält dieselbe Spuren von schwefliger Säure, so erhält man selbstverständlich auch bei schwefelfreiem Zink eine Schwärzung der Bleipräparate, enthält sie dagegen Chlor, so tritt unter Umständen auch bei Gegenwart von Schwefel im Zink die Reaction nicht ein. Eliot und Storer*) fanden die Erfüllung der genannten Bedingungen bei auf gewöhnliche Art dargestellter Salzsäure so schwierig, dass sie die erforderliche Säure durch Zersetzen einer reinen Chlorcalciumlösung mit reiner Oxalsäure bereiteten.

Einen Phosphorgehalt des Zinkes entdeckt man am besten an der Färbung der Flamme des aus dem Zink mit reiner Schwefelsäure ent-

*) A. a. O. S. 72.

wickelten Wasserstoffgases (vergl. meine Anleitung zur qualitativen Analyse, 14. Aufl. S. 396).

F. Zinkstaub.

§. 245.

Der im Handel vorkommende Zinkstaub, aus feinzertheiltem (mehr oder weniger reinem) Zink und demselben innig beigemengtem Zinkoxyd bestehend, wird nicht nach seinem Gesammtgehalt an Zink, sondern nur nach seinem Gehalt an in metallischem Zustande vorhandenem Zink bezahlt, denn man verwendet ihn fast ausschliesslich als Reductionsmittel.

Zur Werthbestimmung des Zinkstaubes sind in meinem Laboratorium die folgenden beiden Methoden ermittelt worden.

Erste Methode *).

Dieselbe beruht darauf, dass man den Zinkstaub in verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure löst, den entwickelten Wasserstoff verbrennt, das so entstehende Wasser wägt und für je 1 Aeq. Wasser 1 Aeq. Zink in Rechnung bringt.

Der Apparat, dessen man sich bedient, ist folgender: Zur Auflösung des Zinkes dient ein etwa 100 CC. fassendes Kölbchen mit Sicherheitsrohr zum Eingiessen der Säure und daran befindlichem Schraubenquetschhahn, vergl. Fig. 97 auf S. 309 des Bandes II. Das entwickelte Wasserstoffgas passirt zur Zurückhaltung des Wassers einen kleinen Kühlapparat, vergl. ebendaselbst. Das aus diesem austretende Gas gelangt in die U-förmige Röhre *a* (Fig. 98), zu $^2/_3$ gefüllt mit Glasstückchen und ausserdem mit 12 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure. *bc* ist ein 34 cm. langes Verbrennungsrohr. Dasselbe enthält an der Seite nach *b* hin zwischen zwei Stopfen von Kupferdrahtnetz eine 12 cm. lange Schicht von Asbest, welcher zuerst in feuchter, dann in trockner Luft ausgeglüht worden ist, der Rest ist mit gut ausgeglühtem grobkörnigem Kupferoxyd gefüllt, welches bei *c* durch einen Stopfen von Kupferdrahtnetz oder Asbest zusammengehalten wird. *d* ist ein U-förmiges Röhrchen, zur Hälfte mit Glasstückchen und ausserdem mit 6 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure beschickt **), *e* ist ein Chlorcalcium enthaltendes Schutzröhrchen, *f* ein Aspirator.

Man stellt den Apparat zusammen, wie ihn die Figur zeigt, verbindet aber die Röhre *bc* direct (d. h. ohne Einschaltung von *d* und *e*)

---

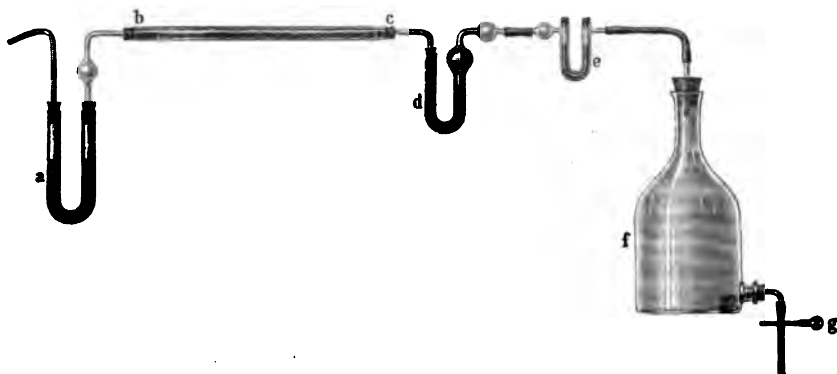
*) Ueber die Werthbestimmung des Zinkstaubes von R. Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem. 17. 465.

**) Statt eines solchen kann man natürlich auch ein Schrötter'sches Schwefelsäurerohr verwenden, wie solches in Bd. II, S. 43 abgebildet und beschrieben ist.

mit dem Aspirator, öffnet den Schraubenquetschhahn am Sicherheitsrohr des Entwickelungskölbchens ein wenig, etablirt durch Oeffnung des Quetschhahns *g* einen Luftstrom, erhitzt die Röhre *bc* ihrer ganzen Länge nach zum Glühen und lässt sie im trocknen Luftstrom erkalten. Man bringt mittlerweile die abgewogene Menge Zinkstaub (etwa 3 Grm.) in das Entwickelungskölbchen, fügt ein wenig Wasser hinzu, wägt die Röhre *d*, schliesst *g*, stellt den Apparat zusammen, wie ihn die Figur darstellt, schliesst den Quetschhahn am Sicherheitsrohr, öffnet *g* wieder und überzeugt sich von dem dichten Schluss des Apparates.

Man erhitzt jetzt die Röhre *bc* — so weit sie Kupferoxyd enthält — zum Glühen, öffnet den Quetschhahn am Sicherheitsrohr etwas, giesst in

Fig. 98.



das Trichterchen *m* verdünnte Schwefelsäure, der man einen Tropfen Platinchlorid zugesetzt hat, und lässt diese so in das Entwickelungskölbchen gelangen. Der Schraubenquetschhahn am Sicherheitsrohr sei so weit geöffnet, dass einzelne Luftblasen langsam durch die Säure eintreten, welche die untere Biegung des Sicherheitsrohres absperrt. Die Wasserstoffentwickelung geht ruhig von statten; von Zeit zu Zeit lässt man weitere nunmehr von Platinchlorid freie Säure einfliessen, bis alles Zink gelöst ist. Die Operation nimmt etwa 1 Stunde in Anspruch. Durch gelindes Erwärmen lässt sich dieselbe beschleunigen. Das Gemenge von Wasserstoff mit überschüssiger Luft wird in *a* vollkommen getrocknet, in *bc* verbrennt aller Wasserstoff zu Wasser, ohne dass dabei das Kupferoxyd bleibend reducirt würde, *d* nimmt das gebildete Wasser auf. Gegen Ende erhitzt man das Entwickelungskölbchen mässig, um das etwa in der Flüssigkeit noch gelöste Wasserstoffgas sicher auszutreiben. — Nach dem Erkalten bestimmt man die Gewichtszunahme von *d* und bringt für je 9 Gewichtstheile Wasser 32,53 Gewichtstheile metallisches Zink in Rechnung. — Der Apparat ist sofort zu einer neuen Bestimmung geeignet, die Schwefelsäure in *a* und *d* wird dabei erneuert.

Zweite Methode (von Drewsen*).

Dieselbe beruht auf folgender Grundlage: Bringt man Zinkstaub mit einer genügenden Menge sauren chromsauren Kalis und verdünnter Schwefelsäure zusammen, so entwickelt sich kein Wasserstoff, indem derselbe die durch die Schwefelsäure frei gemachte Chromsäure zu Chromoxyd reducirt ($2\,CrO_3 + 3\,H = Cr_2O_3 + 3\,HO$).

Man gebraucht a. eine Lösung von saurem chromsaurem Kali von genau bekanntem Gehalt. Dieselbe wird bereitet, indem man 40 Grm. des reinen, geschmolzenen Salzes zu 1 Liter löst, b. eine Eisenvitriollösung, etwa 200 Grm. im Liter enthaltend. Die letztere muss mit Schwefelsäure stark angesäuert werden, um Oxydation zu verhindern.

Man beginnt damit, das Verhältniss beider Lösungen zu einander zu stellen, misst zu dem Behufe 20 CC. der Eisenvitriollösung in ein Becherglas ab, fügt etwas Schwefelsäure und ungefähr 50 CC. Wasser zu und lässt aus einer Bürette so lange von der Lösung des chromsauren Kalis zufliessen, bis ein Tropfen der Eisenlösung durch Ferridcyankalium nicht mehr blau gefärbt wird (vergl. Bd. I, S. 281. b.).

Man setzt jetzt zu dem in ein Becherglas gebrachten abgewogenen Zinkstaub (etwa 0,5 Grm.) 50 CC. der Lösung des chromsauren Kalis, fügt 5 CC. verdünnte Schwefelsäure dazu, rührt fleissig um, bringt nochmals 5 CC. Schwefelsäure hinzu und lässt unter öfterem Umrühren etwa $^1/_4$ Stunde einwirken.

Hat man sich überzeugt, dass Alles bis auf einen kleinen Rest, der stets zurückbleibt, gelöst ist, so fügt man eine überschüssige Menge Schwefelsäure, etwa 100 CC. Wasser, ferner 25 CC. der Eisenvitriollösung hinzu, um zunächst den grössten Theil des überschüssigen chromsauren Kalis zu reduciren, setzt dann weitere Eisenvitriollösung in Antheilen von etwa 1 CC. zu, bis ein Tropfen der Lösung mit Ferridcyankalium die blaue Reaction deutlich zeigt, und titrirt schliesslich mit der Lösung des chromsauren Kalis zurück, bis die Reaction eben verschwindet.

Man zieht jetzt von den verbrauchten Cubikcentimetern der Lösung des chromsauren Kalis die ab, welche der angewandten Eisenvitriollösung entsprechen. Das in den übrigbleibenden enthaltene saure chromsaure Kali, mit 0,66113 multiplicirt, gibt das in dem verwendeten Zinkstaub vorhandene metallische Zink.

12. Manganverbindungen.

A. Braunstein.

§. 246.

Der in der Natur vorkommende Braunstein ist ein Gemenge von Manganhyperoxyd mit niedereren Oxydationsstufen des Mangans, mit

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 50.

Eisenoxyd, Thon u. s. w. — Ausser diesen Verunreinigungen enthält der Braunstein stets Feuchtigkeit und häufig neben dieser chemisch gebundenes Wasser (Hydratwasser). Es ist für den Fabrikanten, welcher den Braunstein zur Chlorentwickelung benutzen will, von grösstem Interesse, den Gehalt des Braunsteins an reinem Hyperoxyd (oder genauer: den Gehalt an verwendbarem Sauerstoff, ausgedrückt als Manganhyperoxyd) kennen zu lernen, indem von diesem allein sein Werth abhängt. Unter verwendbarem Sauerstoff versteht man aber den, der in dem Braunstein mehr enthalten ist, als dem Manganoxydul entspricht, denn beim Behandeln des Braunsteins mit Salzsäure erhält man eine diesem äquivalente Menge Chlor. 1 Aeq. dieses wirksamen Sauerstoffs entspricht einem Aequivalent Manganhyperoxyd, denn $MnO_2 = MnO + O$.

Schon de Vry*) machte darauf aufmerksam, von welcher Wichtigkeit für die Gehaltsbestimmung der Braunsteine der Umstand ist, ob und in welcher Art die zur Analyse bestimmten Braunsteinproben getrocknet werden, und ich habe später diesem Gegenstande, welcher Veranlassung zu vielen Differenzen gegeben hatte, eine besondere Aufmerksamkeit geschenkt**). Ich schicke daher den eigentlichen Prüfungsmethoden des Braunsteins eine genaue Angabe voran über die Art, wie die Proben zu trocknen sind.

I. Das Trocknen der Braunsteinproben.

Bei allen Braunsteinuntersuchungen ist zunächst vorauszusetzen, dass das zur Untersuchung vorliegende Material wirklich den mittleren Durchschnitt der geförderten oder zum Verkaufe bestimmten Erze darstellt. Der Chemiker erhält in der Regel eine kleinere Portion des ziemlich fein gepulverten Durchschnittsmusters überschickt, bei neuen Schürfungen aber werden auch oft eine Anzahl von Stufen übersandt. Soll sich im letzteren Falle sein Ausspruch nicht auf ein einzelnes Stück, sondern auf den Durchschnitt der ihm eingehändigten Partie erstrecken, so ist zunächst die ganze in einem eisernen Mörser zu zerstossen und vollständig durch ein nicht zu feines Sieb zu schlagen. Von dem gleichförmig gemengten, gröblichen Pulver nimmt man einen entsprechenden Theil mittelst eines Löffels weg und stösst denselben in einem Stahlmörser vollständig durch ein feines Sieb. Nachdem man dieses feinere Pulver wiederum innig gemischt hat, nimmt man einige Theelöffel voll (etwa 8 bis 10 Grm.) davon und zerreibt diese nach und nach in einem Achatmörser zu einem so feinen Pulver, dass dasselbe, zwischen den Fingern zerrieben, nicht das kleinste fühlbare Partikelchen mehr enthält. — Mit den schon ziemlich feinen Durchschnittsmustern braucht man in der Regel nur noch die letztere Operation auszuführen.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 61. 249.

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 135, S. 277.

Es entsteht nun die Frage, bei welcher Temperatur das Braunsteinpulver getrocknet werden soll. Will man alle und jede Feuchtigkeit, aber noch kein Hydratwasser austreiben, so muss man, wie sich aus meinen Versuchen ergibt (Analyt. Belege 89) die Temperatur von 120° C. wählen. Man benutzt alsdann am besten die §. 31 (Fig. 42) beschriebene Trockenscheibe, bringt das feine Braunsteinpulver in eines der Pfännchen und setzt es der genannten Temperatur $1^1/_2$ Stunden lang aus. — Ist man aber übereingekommen, den Braunstein bei 100° C. zu trocknen, und diese Uebereinkunft ist gegenwärtig fast ohne Ausnahme im Braunsteinhandel üblich geworden, so bringt man das feine Braunsteinpulver in einem flachen Pfännchen von Messing oder Kupfer in ein Wasserbad (§. 28, Fig. 31), und setzt es darin 6 Stunden lang der Temperatur des siedenden Wassers aus. — Kommt man häufig in die Lage, mehrere oder viele Proben zu gleicher Zeit trocknen zu müssen, so bedient man sich am besten kleinerer oder grösserer kupferner Dampfkessel von der Gestalt eines etwas flachen, viereckigen Kastens, in welche 4, 6, 12 oder mehr kleine Trockenschränkchen an der Seite frei eingesetzt sind, so dass sie, mit Ausnahme der vorderen Seite, überall von siedendem Wasser oder Wasserdampf umgeben werden.

Nachdem die Proben wie angegeben getrocknet sind, bringe man sie noch heiss in 12 bis 14 Centimeter lange, 8 bis 10 Millimeter weite, unten zugeschmolzene Glasröhren, verkorke diese und lasse erkalten.

Hat man häufig mehrere Braunsteinsorten neben einander zu prüfen, so ist es anzurathen, die Trockenpfännchen wie die Röhrchen zu numeriren und die Braunsteine stets aus den Pfännchen in die gleichnamigen Röhrchen zu bringen.

II. Die Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Manganhyperoxyd.

§. 247.

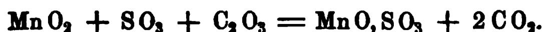
Von den vielen zur Prüfung des Braunsteins in Vorschlag gekommenen Methoden theile ich nur drei mit. Sie geben sehr sichere und gute Resultate und lassen sich rasch ausführen. Für technische Prüfungen empfiehlt sich namentlich die erstere, welche auch fast überall, wo Braunstein gefördert und verkauft wird, in praktischem Gebrauche ist.

a. Verfahren nach Fresenius und Will*).

Das Princip, auf welchem dasselbe beruht, wurde bereits von Berthier und Thomson angewandt; es ergibt sich aus Folgendem:

*) Vergl. das Bd. II, S. 271 in der Anmerkung genannte Werkchen.

1) Wenn man Oxalsäure (oder ein oxalsaures Salz) bei Gegenwart von Wasser und überschüssiger Schwefelsäure mit Manganhyperoxyd zusammenbringt, so bildet sich schwefelsaures Manganoxydul, und es entwickelt sich Kohlensäure, indem der Sauerstoff, den man sich im Manganhyperoxyd als mit Manganoxydul verbunden denken kann, an die Oxalsäure tritt und sie in Kohlensäure verwandelt:



$$MnO_2 + SO_3 + C_2O_3 = MnO, SO_3 + 2CO_2.$$

Für je 1 Aeq. des verwendbaren Sauerstoffs (wie man diesen Sauerstoffüberschuss nennen kann), oder, was dasselbe ist, für je 1 Aeq. Manganhyperoxyd, gleich 43,5, erhält man demnach 2 Aeq. Kohlensäure, gleich 44.

2) Wenn man die Operation in einem gewogenen Apparate vornimmt, aus dem nichts als die Kohlensäure entweichen kann, und welcher gleichzeitig ein ganz vollständiges Austreiben derselben gestattet, so ergibt sich aus der Gewichtsabnahme des Apparates die Quantität der entwichenen Kohlensäure, und somit durch eine einfache Rechnung die Menge des vorhandenen Manganhyperoxyds, denn 44 Gewichtstheile Kohlensäure entsprechen 43,5 Manganhyperoxyd. Man hat somit nur nöthig, die gefundene Kohlensäure mit 43,5 zu multipliciren und das Product durch 44 zu dividiren, oder aber man multiplicirt die Kohlensäure einfach mit $\frac{43,5}{44} = 0,9887$, um die ihr entsprechende Menge Manganhyperoxyd zu finden.

3) Wenn man diese Rechnung vermeiden will, so hat man nur nöthig, ein solches Gewicht Braunstein anzuwenden, welches, wenn es reines Manganhyperoxyd wäre, 100 Theile Kohlensäure liefern würde. Alsdann geben die gefundenen Theile Kohlensäure ohne Weiteres die Theile Hyperoxyd an, welche in 100 Theilen des angewandten Braunsteins enthalten sind. Diese Zahl ist aber, wie sich aus 2 ergibt, 98,87.

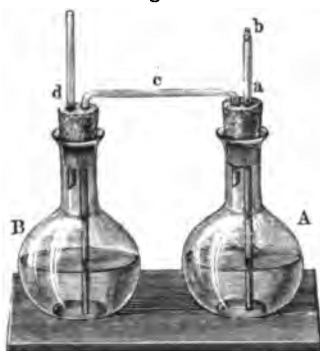
Nähme man demnach 0,9887 Grm. Braunstein zu einem Versuche, so würden die Centigramme der entwichenen Kohlensäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt des Braunsteins an Hyperoxyd sein. Man würde aber alsdann eine zum genauen Wägen etwas kleine Menge Kohlensäure erhalten. Es ist daher zweckmässiger, ein Multiplum dieser Einheitszahl zu nehmen und die Quantität der erhaltenen Centigramme Kohlensäure durch die nämliche Zahl zu dividiren, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat. Als das geeignetste Multiplum für starke (hochgradige) Braunsteine ist das Dreifache oder 2,966 zu betrachten, für schwächere Braunsteine empfehle ich dagegen das Vierfache gleich 3,955 oder Fünffache gleich 4,9435.

4) Nach dem Vorausgeschickten ist nun die Ausführung ohne Weiteres verständlich.

Man bedient sich dazu des in Fig. 99 (s. f. S.) abgebildeten Apparates, den wir Bd. I, S. 444 bereits kennen gelernt haben. Das Kölbchen

A fasse, bis an den Hals gefüllt, etwa 120 CC., *B* kann etwas kleiner sein und etwa 100 CC. fassen. Letzteres wird mit von Salpetersäure und salpetriger Säure freier concentrirter Schwefelsäure zur Hälfte angefüllt. Die Röhre *a* ist bei *b* durch ein Wachskügelchen oder auch durch ein ganz kleines Stückchen Kautschukschlauch, in dessen anderer Oeffnung ein kurzes Stückchen Glasstab steckt, verschlossen.

Fig. 99.



Man tarirt jetzt auf einer feinziehenden Wage ein Uhrglas, nachdem man, je nach Umständen (siehe oben) 2,966, — 3,955 oder 4,9435 Grm. hineingelegt hat, entfernt dann die Gewichte und ersetzt sie durch Braunstein, welchen man vorsichtig und unter gelindem Anklopfen mit dem Finger aus dem Röhrchen schüttet, bis das Gleichgewicht der Wage vollkommen hergestellt ist. Den so abgewogenen Braunstein bringt man mittelst eines Kartenblattes in das Kölbchen *A*, fügt 5 bis 6 Grm. zerriebenen, neutralen, oxalsauren Natrons oder etwa 7,5 Grm. zerriebenen, neutralen, oxalsauren Kalis und so viel Wasser zu, dass das Kölbchen ungefähr zu einem Drittel voll wird. Man dreht nunmehr den Stopfen auf *A* ein und tarirt den Apparat mit Hülfe von Schroten, zuletzt mit Stanniolstreifchen (welche Tarirmittel man in ein geeignetes Gefäss, nicht direct auf die Wagschale, legt) auf einer starken, aber dabei feinziehenden und guten Wage. Die Tara wird bezeichnet und einstweilen unter einer Glasglocke aufbewahrt.

Nachdem man sich von dem Schluss des Apparates überzeugt hat (s. Bd. I, S. 445), veranlasst man, indem man mittelst eines Kautschukschlauches aus *d* etwas Luft aussaugt und somit die Luft in *B* wie in *A* verdünnt, dass beim Aufhören des Saugens Schwefelsäure nach *A* herüberfliesst. Die Entwickelung der Kohlensäure beginnt sogleich und zwar äusserst gleichmässig. Wird sie schwächer, so lässt man wiederum etwas Schwefelsäure herüberfliessen und fährt auf gleiche Weise fort, bis aller Braunstein zersetzt ist, was, wenn derselbe recht fein gepulvert war, höchstens einen Zeitaufwand von 5 bis 10 Minuten erfordert. Allzu rasche Gasentwickelung ist zu vermeiden, weil sonst die Kohlensäure nicht alles Wasser an die Schwefelsäure abgibt. Die vollständige Zersetzung ergibt sich einerseits daraus, dass sich auch bei Ueberschuss von Schwefelsäure keine Kohlensäure mehr entwickelt, andererseits darf sich auf dem Boden von *A* kein schwarzes Pulver mehr zeigen*). Zuletzt

*) Wurde der Braunstein in einem eisernen Mörser fein gerieben, so bleiben oft einzelne schwarze Punkte (Eisentheilchen) sichtbar.

lässt man etwas mehr Schwefelsäure nach *A* herüberfliessen, damit sich die darin befindliche Flüssigkeit stark, aber nicht über 70° C., erhitze und die noch in dieser aufgelöste Kohlensäure vollständig ausgetrieben werde. Hierbei, wie überhaupt während der ganzen Operation ist es zu vermeiden, dass der Zersetzungsapparat directem Sonnenlichte ausgesetzt ist, weil sich sonst oxalsaures Eisenoxyd unter Kohlensäureentwickelung zersetzen kann (Luck*). Man lüftet schliesslich das Wachsstöpfchen oder den Kautschukverschluss auf *b* und saugt langsam die Luft aus *d*, bis die letzte nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, lässt den Apparat vollständig in der Luft erkalten, stellt ihn auf die Wage, bringt auf die andere Schale die Tara und legt Gewichte zu dem Apparate bis zum Gleichgewicht. Die Anzahl der aufgelegten Centigramme, dividirt durch 3, 4 oder 5 (je nachdem man das dreifache, vierfache oder fünffache Gewicht von 0,9887 Grm. genommen hatte), ist gleich dem Procentgehalt des Braunsteins an Hyperoxyd.

5) Da das Abwägen des Braunsteins im offenen Uhrglase, welches, wenn eine bestimmte Menge abgewogen werden soll, nicht wohl zu vermeiden ist, einen geringen Fehler veranlassen kann, weil der getrocknete Braunstein wieder Wasser aus der Luft aufnimmt, so ziehe ich es bei Analysen, bei denen es auf einen hohen Grad der Genauigkeit ankommt, vor, eine unbestimmte Menge Braunstein abzuwägen und dann aus der gefundenen Kohlensäure das Resultat nach dem oben entwickelten Ansatze zu berechnen. Man wäge zu dem Ende das mit dem getrockneten Braunstein gefüllte verstopfte Röhrchen, schütte dann eine entsprechende Menge in das Kölbchen *A* und wäge das Röhrchen wieder. Damit man die gewünschten Mengen von 3 bis 5 Grm. (je nach der Stärke des Braunsteins) leichter trifft, kann man sich am Röhrchen Feilstriche anbringen, welche die genannten Quantitäten annähernd bezeichnen.

6) Sind Braunsteine ungewöhnlich schwer zersetzbar, so genügt zuweilen die durch die Vermischung der concentrirten Schwefelsäure mit dem Wasser stattfindende Temperaturerhöhung nicht, um eine ganz vollständige Zersetzung des Braunsteins zu bewirken. In dem Falle stellt man das Kölbchen *A* des Apparates auf eine Eisenplatte, das Kölbchen *B* aber auf ein Holzbrettchen und erhitzt die Eisenplatte. Niemals darf aber die Temperatur höher als 70° C. steigen, weil sonst auch eine Zersetzung der Oxalsäure durch schwefelsaures Eisenoxyd eintreten kann (Luck, a. a. O.).

7) Kommt man sehr oft in die Lage, Braunsteinanalysen ausführen zu müssen, so ist es bequem, das Aussaugen der Kohlensäure mittelst eines Aspirators vorzunehmen. Bei sehr feuchter Luft kann man dem übrigens nur geringen Fehler, welcher daraus hervorgeht, dass der Wassergehalt der durch den Apparat gesaugten Luft in diesem zurück-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 322.

bleibt, dadurch vorbeugen, dass man das Ende der Röhre *b* während des Durchsaugens mit einem Chlorcalciumrohre verbindet.

Die Resultate, welche man nach diesem Verfahren gewinnt, zeichnen sich durch Genauigkeit und Uebereinstimmung aus, und es wäre mir ein Leichtes, viele Hunderte von Beispielen anzuführen, in denen zwei Analysen eines und desselben Braunsteins um höchstens 0,2 Proc. differirt haben. Grössere Differenzen gestatte ich daher nie, und weichen zwei Proben um mehr als 0,2, höchstens 0,3 Proc. ab, so muss eine dritte vorgenommen werden. Wem es nicht gelingt, so übereinstimmende Resultate zu erzielen, dem fehlt es entweder an der nöthigen Geschicklichkeit oder an der erforderlichen Geduld, um die Abkühlung des Apparates abzuwarten, oder endlich an hinlänglich guten Wagen und Gewichten. Dass ausserdem richtiges Trocknen und Zerreiben, sowie Reinheit des oxalsauren Alkalis vorausgesetzt werden muss, bedarf keiner weiteren Erwähnung.

8) Enthalten Braunsteinsorten kohlensaure alkalische Erden, wie dies bei denen gewisser Fundorte zuweilen der Fall ist, so würde natürlich das beschriebene Verfahren, unverändert angewandt, ein unrichtiges Resultat liefern. Man prüfe daher eine Probe des gepulverten Braunsteins durch Kochen mit Wasser und nachherigem Zusatz von Salpetersäure, ob durch entweichende Kohlensäure ein irgend erhebliches Aufbrausen entsteht. Ist dies der Fall, so ändert man das zuvor beschriebene Verfahren nach dem zweckmässigen Vorschlage Röhr's*) auf folgende Weise ab:

Nachdem die abgewogene Braunsteinprobe in das Kölbchen *A* gebracht ist, übergiesst man sie darin mit soviel Wasser, dass das Kölbchen etwa zum vierten Theile voll wird, fügt einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. englische Schwefelsäure zu 5 Gew.-Thln. Wasser) hinzu und erwärmt unter Umschwenken am besten im Wasserbade. Nach einiger Zeit taucht man ein Glasstäbchen ein und prüft, ob die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Ist dies nicht der Fall, so setzt man noch etwas Schwefelsäure zu. Nachdem durch längeres Erhitzen der angesäuerten Flüssigkeit alle kohlensauren Salze zersetzt sind, neutralisirt man die überschüssige Säure mit kohlensäurefreier Natronlauge vollständig, lässt erkalten, setzt die übliche Menge oxalsauren Natrons zu und verfährt wie angegeben.

Hat man keine kohlensäurefreie Natronlauge zur Hand, so kann man auch das oxalsaure Natron oder Oxalsäure (etwa 3 Grm.) in ein kleines Glasröhrchen bringen und dieses mittelst eines eingeklemmten Fadens im Kölbchen *A* aufhängen. Nach dem Tariren des Apparates und nachdem man sich von dem Schlusse desselben überzeugt hat, lässt man das Röhrchen in die Flüssigkeit fallen und verfährt alsdann wie oben angegeben.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 48.

9) Enthalten Braunsteine Magneteisen*) (überhaupt eine Eisenoxydulverbindung), so erhält man bei unveränderter Anwendung der beschriebenen Methode den Nutzeffect des Braunsteins, d. h. seine Chlor entwickelnde Kraft, ausgedrückt als Manganhyperoxyd, nicht genau, sondern zu hoch, weil bei Einhaltung der Methode vorhandenes Eisenoxydul zwar grösstentheils, aber nicht völlig oxydirt wird**), während beim Behandeln der Braunsteine mit Salzsäure nicht eher Chlor entwickelt wird, als bis alles Eisen aus Oxydul, beziehungsweise Chlorür, in Chlorid übergegangen ist.

Der Bruchtheil nicht oxydirten Eisenoxyduls und somit die Menge Hyperoxyd, welche man anderen Methoden gegenüber zu viel findet, hängt von der Schnelligkeit ab, mit welcher der Process verläuft, und ist geringer bei langsamem, grösser bei raschem Verlaufe der Operation.

Durch eine kleine Abänderung des Verfahrens lassen sich aber auch bei Eisenoxydul enthaltenden Braunsteinen vollkommen befriedigende, mit den Ergebnissen der anderen Methoden übereinstimmende Resultate erhalten. Luck***) hat nämlich gezeigt, dass die Oxydation des Eisenoxyduls dann so gut wie vollständig eintritt, wenn man in das Zersetzungskölbchen etwas essigsaures Natron bringt.

Für Eisenoxydul enthaltende Braunsteine gilt somit — auf Grund der Versuche von Luck — als Regel, dass man in das Entwickelungskölbchen etwa 6 CC. einer Lösung von essigsaurem Natron (1 : 9) bringt und im Uebrigen genau so verfährt, wie gewöhnlich. Ein etwas langsamer Gang der Zersetzung ist dabei einem zu raschen vorzuziehen.

Anstatt aus dem Gewichtsverluste des Apparates kann man die Kohlensäure auch durch Auffangen in gewogenen Absorptionsapparaten bestimmen, wie dies Kolbe zuerst empfohlen hat. Diese Modification des Verfahrens wird namentlich von den Analytikern vorgezogen werden, denen keine grosse und dabei fein ziehende Wage zu Gebote steht, oder welche lieber auf einer als auf zwei Wagen wägen. Man bedient sich zweckmässig des Bd. I, S. 449. e. beschriebenen Verfahrens, kann aber dabei einen vereinfachten Apparat anwenden. Das Zersetzungskölbchen fasse bis zum Halse 100 bis 120 CC. Die aus demselben austretende Kohlensäure passirt zunächst zwei U-förmige Röhren von 17 cm Schenkellänge und 18 mm Weite, von denen die erste leer, die zweite mit Chlorcalcium (Bd. II, S. 13) gefüllt ist. Die aus dieser austretende

*) Ein Gehalt an Magneteisen lässt sich an der Wirkung des Braunsteins auf eine astatische Magnetnadel erkennen, vergl. Mohr, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 314.

**) Vergl. hierzu Teschemacher und Smith, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 509, — Sherer und Rumpf, daselbst 9. 46, — Pattinson, daselbst 9. 509, — Luck, daselbst 10. 310.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 317.

Kohlensäure gelangt in zwei kleinere U-förmige Röhren von 11 bis 12 cm Schenkellänge und 15 mm Weite. Dieselben sind zu $^5/_6$ mit grobkörnigem Natronkalk und gegen das Ausgangsende hin mit $^1/_6$ grobkörnigem Chlorcalcium gefüllt und werden vor und nach dem Versuche gewogen. Nun folgt eine kleine Schutzröhre, welche im unteren Theil mit Natronkalk, im übrigen mit Chlorcalcium gefüllt ist, endlich ein kleines U-förmiges Rohr, dessen unterer Theil etwas Wasser enthält, damit man den Gang der Operation beobachten kann, und dann ein Aspirator.

Man bringt in das Zersetzungskölbchen den Braunstein und das oxalsaure Natron (bei Magneteisen enthaltenden Braunsteinen auch etwas essigsaures Natron, siehe oben) und lässt durch das Trichterrohr verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Säure, 2 Vol. Wasser) einfliessen. Auch hier ist zu beachten, dass der Apparat nicht directem Sonnenlichte ausgesetzt wird und dass man die Temperatur des Zersetzungskölbchens, welches zweckmässig auf einer Eisenplatte erhitzt wird, nicht über 70° C. steigern darf.

Enthalten die Braunsteine kohlensaure alkalische Erden, so lässt sich mit Hülfe dieses Verfahrens auf bequeme Art erst die Kohlensäure dieser durch einen Zusatz von einer nur eben genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure, mässiges Erhitzen und Durchsaugen von gereinigter und getrockneter Luft, dann — nach vorhergegangener Neutralisation der freien Säure — die aus oxalsaurem Natron durch Braunstein und Schwefelsäure entwickelte bestimmen. — Dass man zur Absorption grösserer Mengen Kohlensäure die Natronkalkröhren auch durch einen Kaliapparat ersetzen kann, hinter dem man noch ein halb mit Natronkalk, halb mit Chlorcalcium gefülltes U-förmiges Röhrchen anbringt, bedarf kaum der Erwähnung.

b. Verfahren nach Bunsen*).

Man wägt etwa 0,4 Grm. des höchst fein gepulverten Braunsteins ab, übergiesst ihn sammt einigen compacten Stückchen Magnesits in dem in §. 130 Fig. 85 abgebildeten Kölbchen *d* mit rauchender reiner Salzsäure und verfährt genau wie bei der Analyse chromsaurer Salze. Man kocht, bis aller Braunstein gelöst und alles Chlor ausgetrieben ist, was nach einigen Minuten der Fall sein wird. Je 1 Aeq. ausgeschiedenen und nach §. 146 zu bestimmenden Jods entspricht 1 Aeq. entwickelten

*) Dem Bunsen'schen Verfahren nahe stehend ist das in Frankreich sehr übliche Gay-Lussac'sche, bei welchem das entwickelte Chlor in Kalkmilch geleitet und die entstandene Chlorkalklösung chlorometrisch (§. 233) geprüft wird. Sherer und Rumpf (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 48 und 51) erhielten bei kritischer Prüfung dieser Methode keineswegs günstige Resultate und auch bei der vergleichenden Prüfung der zur Werthbestimmung des Braunsteins dienenden Methoden von Perrey (Chem. Centralbl. 1878. 15) waren die nach Gay-Lussac erhaltenen Resultate die niedrigsten.

Chlors, folglich 1 Aeq. Manganhyperoxyd. Die Methode gibt in geübter Hand, aber auch nur in solcher, sehr gute Resultate.

Ich empfehle zur Auflösung des Braunsteins und zur Absorption des ausgetriebenen Chlors durch Jodkaliumlösung den Bd. I, S. 476 beschriebenen und daselbst in Fig. 96 dargestellten Apparat. Man säume nicht, das ausgeschiedene Jod unmittelbar nach Beendigung der Zersetzungsoperation zu bestimmen, sonst vermehrt sich dessen Menge in Folge der Zersetzung der in Freiheit gesetzten Jodwasserstoffsäure und man erhält dann ein zu hohes Resultat.

c. Verfahren mittelst Eisens.

Erhitzt man Braunstein mit Salzsäure und einer bekannten überschüssigen Menge Eisenchlorür, so tritt das dem verwendbaren Sauerstoff des Braunsteins entsprechende Chlor an das Eisenchlorür und verwandelt es in Chlorid. Da man dessen Menge erfährt, wenn man den Rest des Eisenchlorürs nach Penny (Bd. I, S. 281) bestimmt, so lässt sich der Nutzeffect des Braunsteins, ausgedrückt als Hyperoxyd, leicht berechnen. Diese Methode, welche in der 5. Auflage enthalten, lieferte bei kritischer Prüfung in meinem Laboratorium durch Sherer und Rumpf*) keine genügend befriedigenden, sondern etwas zu niedrige und nicht hinlänglich übereinstimmende Resultate, weil kleine Antheile Chlor entweichen, ohne auf das Eisenchlorür zu wirken.

Pattinson**) hat daher die Methode modificirt und bei Anwendung von Schwefelsäure statt der Salzsäure gute Resultate erhalten. Er empfiehlt folgendes Verfahren. Man löst in einer etwa 600 CC. fassenden Kochflasche, welche eingerichtet ist wie Fig. 80 (Bd. I, S. 275), etwa 2 Grm. feinen geglühten Eisendrahtes (genau gewogen) in 90 CC. verdünnter reiner Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. concentrirte Säure, 3 Gew.-Thle. Wasser), erhitzt bis zur Auflösung, trägt etwa 2 Grm. (genau gewogen) des fein gepulverten Braunsteins ein, kocht gelinde bis aller Braunstein gelöst ist (was bei weichen Braunsteinen sehr bald, bei harten erst nach etwa 15 Minuten erfolgt), lässt das vorgeschlagene und noch eine hinreichende Menge weiteren Wassers zurücksteigen, verdünnt auf etwa 250 bis 300 CC. und bestimmt nach dem Erkalten den Ueberschuss des Eisenoxyduls mit chromsaurem Kali (Bd. I, S. 281), oder auch mit übermangansaurem Kali (Bd. I, S. 274). Aus der Differenz ergibt sich alsdann die Menge Eisen, welche vermittelst des Braunsteins aus Oxydul in Oxyd übergegangen ist***). — Multiplicirt man letztere mit $\frac{43,5}{56} = 0,7768$,

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 46.

**) Daselbst 9. 510.

***) Man vergesse bei der Berechnung nicht, dass der Eisendraht in der Regel nur 99,6 Proc. Eisen enthält (Pattinson nimmt ihn zu 99,9 Proc. an).

so erhält man die Menge des Hyperoxyds, welche in dem zersetzten Braunsteine enthalten war. Zu bemerken ist noch, dass wenn ein Braunstein mehr als 78 Proc. Hyperoxyd enthält, man entweder mehr Eisendraht auflösen oder weniger Braunstein verwenden muss.

III. Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Feuchtigkeit.

§. 248.

Beim Einkauf und Verkauf von Braunstein wird in der Regel ein gewisser Gehalt desselben an Feuchtigkeit vorausgesetzt, und gewöhnlich wird eine Grenze festgestellt, welche der Feuchtigkeitsgehalt nicht übersteigen darf. Gilt es nun, denselben zu bestimmen, so muss als Regel aufgestellt werden, dass das Austreiben der Feuchtigkeit bei derselben Temperatur vorzunehmen ist, welche man auch beim Trocknen des Braunsteins zum Behufe der Analyse (§. 246. I.) gelten lässt.

Da der Braunstein beim Zerstossen und Zerreiben seinen Feuchtigkeitsgehalt ändern kann, so wähle man zur Wasserbestimmung eine grössere Probe des nur gröblich zerkleinerten Minerals.

Zur Aufnahme derselben eignet sich am besten ein rundes Glasgefäss mit flachem Boden von 8 bis 10 cm Durchmesser und 3 cm Höhe, welches durch eine aufgeschliffene Glasscheibe von gleichem Durchmesser verschlossen wird, oder eine ebenso grosse und gleichgestaltete Büchse von Weissblech mit gut schliessendem Deckel. Das Gefäss wird erst leer, dann mit dem Braunstein gefüllt und verschlossen gewogen. Nach Abnahme der Glasscheibe oder des Deckels bringt man es ohne Deckel in ein Wasser-, Oel- oder Luftbad und setzt das Trocknen fort bis eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgt. Vor dem Wägen ist das Gefäss zu bedecken.

Soll der Feuchtigkeitsgehalt eines Braunsteins nicht an dem Orte bestimmt werden, wo der Haufen gelagert ist, so muss die Durchschnittsprobe in eine vollkommen trockene und gut verstopfte starke Flasche verpackt werden.

IV. Prüfung des Braunsteins auf die Salzsäuremenge, welche er zu vollständiger Zersetzung erfordert.

§. 249.

Braunsteine von gleichem Gehalte an verwendbarem Sauerstoff oder, wie man es gewöhnlich ausdrückt, an Hyperoxyd können ganz verschie-

dener Mengen Salzsäure bedürfen, um so zersetzt und gelöst zu werden, dass man ein ihrem verwendbaren Sauerstoff entsprechendes Quantum Chlor erhält; — so wird ein Braunstein, der aus 60 Proc. Manganhyperoxyd und 40 Proc. Sand und Thon besteht, nur so viel erfordern, dass auf 1 Aeq. verwendbaren Sauerstoff 2 Aeq. Chlorwasserstoff kommen, während ein gleich starker weit mehr von dem letzteren bedarf, wenn er niedere Oxyde des Mangans, Eisenoxyd oder kohlensauren Kalk enthält.

Soll nun die Menge der zur Zersetzung erforderlichen Salzsäure bestimmt werden, so empfehle ich folgendes Verfahren:

Man stelle den Gehalt von 10 CC. einer mässig starken Salzsäure (specif. Gewicht etwa 1,10) mit Kupferoxydammoniaklösung fest (§. 216), erwärme darauf 10 CC. derselben Säure mit einer abgewogenen Menge des zu prüfenden Braunsteins (etwa 1 Grm.) in einem kleinen langhalsigen Kolben, dessen Hals mit einem Rückflusskühler verbunden ist. Sobald der Braunstein zersetzt ist, erhitzt man kurze Zeit etwas stärker, so dass das noch gelöste Chlor entweicht, setzt aber das Erhitzen nicht länger fort als nöthig, um jeden erheblichen Verlust an Salzsäure zu vermeiden. Nach dem Erkalten verdünnt man den Inhalt des Kolbens mit Wasser und titrirt die noch frei vorhandene Salzsäure wiederum mit Kupferoxydammoniaklösung. Aus der Differenz beider Titrirungen ergibt sich die Salzsäuremenge, welche zur Zersetzung des Braunsteins gedient hat.

Wie bekannt, stellt man gegenwärtig in den Chlorkalkfabriken durch Behandeln des Manganchlorürs mit Kalkhydrat und Luft nach dem Verfahren von Weldon ein Präparat — den Weldonschlamm — dar, welcher wieder zur Chlorbereitung benutzt wird. Der Weldonschlamm, im Wesentlichen $CaO, 2MnO_2$, wird am besten nach dem Bunsen'schen Verfahren auf seinen Nutzeffect geprüft. In Folge seines hohen Gehaltes an Chlorcalcium ist er zur Prüfung nach Methode a. und c. weniger geeignet. Die Prüfung auf die Salzsäuremenge, welche der Weldonschlamm zur Zersetzung bedarf, geschieht nach der in §. 249 angegebenen Methode.

B. Manganerze überhaupt, Bestimmung ihres Gehaltes an metallischem Mangan.

§. 250.

Während man früher Manganerze fast nur zur Chlorbereitung oder als Oxydationsmittel bei der Glasfabrikation benutzte, spielt jetzt, seit dieselben auch bei der Darstellung manganhaltigen Eisens Verwendung finden, auch ihr Gehalt an metallischem Mangan eine grosse Rolle.

Zur Bestimmung desselben sind daher zu den bekannten Methoden in neuerer Zeit weitere in grosser Anzahl hinzugekommen. Dieselben — meist maassanalytische Methoden — kommen namentlich auch bei der Analyse der Eisensorten in Betracht und sollen daher nicht hier, sondern erst dort im §. 255 besprochen werden.

Hier theile ich nur das Verfahren mit, welches seit Jahren in meinem Laboratorium eingeführt ist. Dasselbe ist zwar etwas umständlicher, als Mancher wünschen mag, lässt aber in Betreff der Zuverlässigkeit nichts zu wünschen übrig und gestattet auch die Bestimmung der anderen Bestandtheile des Erzes.

Löse etwa 1 Grm. des bei 100° getrockneten Minerals in Salzsäure, verdampfe die Lösung zur Trockne, erwärme den Rückstand mit Salzsäure, füge Wasser zu, filtrire und verdünne die Lösung auf etwa 500 CC. Ob der Rückstand ganz frei von Mangan ist, lehrt das Schmelzen eines Pröbchens mit kohlensaurem Natron bei Luftzutritt. Fände sich darin noch Mangan, so müsste der ganze Rückstand mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, die Kieselsäure abgeschieden und die davon abfiltrirte salzsaure Lösung zur Hauptlösung gefügt werden.

Ist die Lösung eisenarm, so setzt man zu derselben Ammon, bis sie eben schwach alkalisch ist, filtrirt sogleich in einen etwas Essigsäure enthaltenden Kolben, löst den Niederschlag nach kurzem Auswaschen in heisser Salzsäure, erhitzt, lässt erkalten, fügt noch 10 CC. Salmiaklösung (nicht viel mehr) hinzu und fällt das Eisen genau und vorsichtig nach Bd. I, S. 575. 3. a. als basisches Salz. — Ist dagegen die Lösung eisenreich, so fügt man 20 CC. Salmiaklösung zu, fällt das Eisen sogleich nach der angegebenen Methode als basisches Salz, löst den Niederschlag nach mässigem Auswaschen wiederum in Salzsäure, fügt 10 CC. Salmiaklösung zu und wiederholt die basische Fällung.

Nach dem Auswaschen prüft man der Sicherheit wegen eine Probe des basischen Eisensalzes durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron bei Luftzutritt auf Mangan.

Die mit den Waschwassern vereinigten, eventuell noch mit etwas freier Essigsäure zu versetzenden Filtrate concentrirt man durch Abdampfen auf etwa 300 CC., lässt erkalten, macht (um einen Rest von Thonerde auszufällen) mit Ammon ganz schwach alkalisch und filtrirt den in der Regel entstehenden geringen Niederschlag sofort ab. Nach einigem Auswaschen löst man ihn in heisser Salzsäure, wiederholt die Fällung mit Ammoniak in gleicher Weise und filtrirt wieder. Schon das Ansehen des Niederschlages — ob weiss oder bräunlich — lässt erkennen, ob eine nochmalige Fällung erforderlich. — Das mit den Waschwassern vereinigte Filtrat säuert man mit Essigsäure schwach an, fügt essigsaures Ammon zu und behandelt mit Schwefelwasserstoff. Hierdurch wird in der Regel ein geringer schwarzer Niederschlag (Schwefelkobalt etc.) erzeugt. Man filtrirt ihn ab, concentrirt das Filtrat nöthigenfalls und fällt und bestimmt das Mangan als Schwefelmangan nach §. 109. 2.

Die elektrolytische Bestimmung des Mangans ist von **Luckow** *) und **Alf. Riche** **) bearbeitet worden. Da dieselbe aber die Abscheidung des Eisens als Vorbedingung hat, die Concentration der manganhaltigen Flüssigkeit auf ein sehr kleines Volum verlangt (das Mangan scheidet sich am positiven Pol als Hyperoxyd ab) und nur in schwefelsaurer oder salpetersaurer Lösung gelingt, so bietet sie keine Vortheile.

13. Nickelverbindungen ***).

A. Nickelerze, Nickelstein und andere Zwischenproducte der Nickelfabrikation.

§. 251.

Bei Analyse des Kupfernickels, Antimonnickels, Antimonnickelglanzes und Arsennickelglanzes hat man in der Regel Nickel, Kobalt, Eisen, Arsen, Antimon und Schwefel, zuweilen auch noch Blei zu trennen, bei Weissnickelkies treten noch Kupfer und Wismuth hinzu, während Nickelkiese meist nur Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer und Schwefel in bestimmbarer Menge enthalten. Auch bei der Analyse nickelhaltiger Kupfer- und Schwefelkiese hat man in der Regel, abgesehen von Kieselsäure und alkalischen Erden, welche zugegen sein können, nur mit den letztgenannten Elementen zu thun. Die bei der Darstellung des Kupfernickels oder Nickels aus nickelhaltigen Erzen erfallenden Zwischenproducte, die Kupfernickelsteine, enthalten im Wesentlichen auch Kupfer, Eisen, Nickel mit etwas Kobalt und Schwefel, aber daneben oft auch Arsen, Antimon und zuweilen Blei. Erze wie Hüttenproducte sind von sehr ungleichem Nickelgehalte und werden, seit die Darstellung des Nickels eine so hohe industrielle Bedeutung gewonnen hat, oft Gegenstand quantitativer Analyse. In der Regel begnügt man sich damit, den Gehalt an Nickel + Kobalt, oder an Nickel und an Kobalt, oder auch an Nickel, Kobalt und Kupfer zu bestimmen. Ich werde mich im Folgenden auch darauf beschränken, die Bestimmung dieser Metalle zu besprechen, zumal sich die weitere Untersuchung der dabei abgeschiedenen Niederschläge etc. aus dem ersten Theile des Buches ergibt.

Erste Methode.

Man behandelt das fein gepulverte Mineral oder Hüttenproduct, und zwar eine Menge, in welcher etwa 0,5 bis 1,0 Grm. Nickel enthalten ist, mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure bis alles Lösliche gelöst ist, verdampft wiederholt mit Salzsäure bis fast zur Trockne, um den Ueber-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 24. — **) Daselbst 17. 216. — ***) In ganz derselben Weise wie die Nickelverbindungen werden auch die Kobaltverbindungen untersucht, und zwar kann man auch bei diesen die drei Methoden zur Anwendung bringen, welche im §. 251 beschrieben sind. — In Betreff des Probirens der Nickel- und Kobalterze auf trockenem Wege nach **Plattner** (Ueberführung des Nickels und Kobalts in Arsenmetalle) vergl. **Muspratt's** Chem. 3. Aufl. von **Kerl** und **Stohmann**, Bd. 3. S. 1914.

schuss der Salpetersäure zu verjagen, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf und filtrirt. Bleibt Schwefel zurück, so glüht man den Rückstand an der Luft und behandelt das Zurückbleibende nochmals mit Salzsäure und etwas Salpetersäure. Bleibt auch jetzt noch ein Rückstand, der nicht völlig weiss ist, so schmelzt man denselben mit saurem schwefelsaurem Kali und behandelt die Schmelze mit Salzsäure und Wasser, oder man schmelzt ihn mit kohlensaurem Natron, behandelt die Schmelze mit Wasser und Salzsäure, scheidet die Kieselsäure ab und behandelt mit Salzsäure. Die so durch die eine oder die andere Art des Aufschliessens erhaltene Lösung bringt man nicht zur Hauptlösung. Wie dieselbe zu behandeln, werde ich unten mittheilen.

Man fällt jetzt aus der, Salzsäure in genügender Menge enthaltenden, Hauptlösung (in 400 CC. derselben müssen etwa 40 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. enthalten sein) durch Schwefelwasserstoff alle fällbaren Metalle aus, wobei es sich empfiehlt, das Gas erst bei etwa 70° C., dann auch noch in der Kälte einzuleiten. Die abfiltrirte Flüssigkeit wird erst so, dann unter allmählichem Zusatz von Salpetersäure erhitzt, so dass das Eisenoxydul völlig in Eisenoxyd übergeht. Man setzt, nachdem die Flüssigkeit etwas erkaltet ist, Ammon im Ueberschuss zu, filtrirt das unreine Eisenoxydhydrat ab, wäscht es etwas aus, löst es in Salzsäure, verdünnt die Lösung stark, setzt 30 CC. Salmiaklösung zu und dann in der Kälte so lange eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Ammon, bis die Flüssigkeit ein trübliches Ansehen annimmt, aber noch keinen Niederschlag erkennen lässt. Beim Stehen darf sie nicht wieder klar, sondern sie muss eher trüber werden. Die Reaction der Flüssigkeit ist in diesem Zeitpunkte noch eine deutlich saure. Man erhitzt jetzt zum Sieden, wäscht den Niederschlag von basischem Eisenoxydsalz erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedend heissem, etwas Chlorammonium enthaltendem Wasser aus und prüft alsdann einen Theil des basischen Eisensalzes durch Lösen in Salzsäure, Wiederholen der basischen Fällung und Prüfung des Filtrats mit Schwefelammonium, ob dasselbe auch sicher ganz nickelfrei ist. Fände sich bei dieser Operation noch ein kleiner Nickelgehalt, so müsste der ganze Niederschlag in Salzsäure gelöst und das Eisenoxyd nochmals in gleicher Weise als basisches Salz abgeschieden werden. Die zwei, beziehungsweise drei Filtrate, welche das Nickel und Kobalt enthalten, werden gemischt, mit Essigsäure angesäuert, dann mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und durch Abdampfen concentrirt. Scheidet sich dabei eine geringe Menge eines Niederschlages (Eisenoxyd- oder Thonerde-Hydrat) aus, so filtrirt man ab, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt mit Ammon im Ueberschuss und wiederholt diese Operation noch einmal. Die abfiltrirte, genügend eingeengte, alles Nickel und Kobalt enthaltende Lösung versetzt man nunmehr mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction, fügt zu der klaren Flüssigkeit 30 bis 50 CC. einer Lösung von essigsaurem Ammon (1 : 10) und leitet in die auf etwa 70° C. erwärmte Flüssigkeit andauernd

Schwefelwasserstoff bis zum starken Vorwalten. Nach beendigter Ausfällung filtrirt man den Niederschlag von Schwefelnickel und Schwefelkobalt ab, wäscht ihn aus, spritzt ihn in ein Becherglas ab und äschert das Filter ein. — Das Filtrat concentrirt man durch Eindampfen, setzt Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium und dann Essigsäure zu und gewinnt so oft noch eine zweite geringe Fällung von Schwefelnickel und Schwefelkobalt. Der Vorsicht halber prüfe man das Filtrat in gleicher Weise nochmals, um ganz sicher zu sein, alles Nickel und Kobalt in Gestalt von Schwefelmetallen zu haben.

Man behandelt nun das vom Filter abgespritzte Schwefelnickel und Schwefelkobalt sammt der Filterasche mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung und Lösung der Metalle, verdampft mit Salzsäure, um die Salpetersäure zu verjagen, verdünnt mit Wasser, filtrirt, äschert das Filter ein, fügt die salzsaure Lösung der Filterasche zur Hauptlösung und fällt, am besten in einer grossen Platinschale, mit reiner Kalilauge und zwar so, dass man die Nickellösung in die erhitzte überschüssige Lauge eingiesst. Der erhaltene Niederschlag wird aufs Vollständigste erst durch Decantation, dann auf dem Filter mit siedendem Wasser ausgewaschen*), und nach theilweisem oder auch völligem Trocknen im Rose'schen Tiegel gelinde erhitzt, und zwar erst bei aufgelegtem Deckel, dann an der Luft. Man glüht jetzt stärker bis zur völligen Einäscherung des Filters und zuletzt andauernd im Strom reinen Wasserstoffes bis zu völlig constantem Gewichte. Man behandelt nun zunächst das metallische Nickel und Kobalt im Tiegel mit siedendem Wasser. Sollte dies alkalische Reaction, Gehalt an Chlor oder Schwefelsäure zeigen und auf Platinblech verdampft einen Rückstand lassen, so müsste man die Metalle mit siedendem Wasser erschöpfen, nochmals im Wasserstoffstrome glühen und wieder wägen.

Die Metalle löst man nunmehr in Salpetersäure, wobei in der Regel eine geringe Menge Kieselsäure ungelöst bleibt. Man sammelt diese auf einem kleinen Filterchen und bestimmt ihr Gewicht. Die salpetersaure Lösung neutralisirt man fast mit Ammon, fügt dann kohlensaures Ammon im Ueberschuss zu, erwärmt gelinde längere Zeit, filtrirt den meist entstehenden geringen Niederschlag von Eisenoxydhydrat- und Thonerdehydrat ab, löst ihn in Salzsäure, fällt die Lösung in gleicher Weise nochmals mit kohlensaurem Ammon, glüht den kleinen Niederschlag erst so, dann im Wasserstoffstrom und zieht sein Gewicht sammt dem der Kieselsäure von dem Gewichte der Metalle ab.

Wie leicht zu ersehen, wird es in den meisten Fällen zulässig und zeitersparend sein, das kleine Filter mit Kieselsäure und das mit Thon-

*) Die Angaben von Finkener (Handbuch d. analyt. Chem. v. H. Rose, 6. Aufl., von Finkener, Bd. II, 136, und Busse (Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 60), dass sich Nickeloxydulhydrat in Wasser etwas löse, fand ich zwar bestätigt, die Spuren, welche in das Waschwasser übergehen, sind aber so gering, dass sie keinen irgend merkbaren Einfluss auf das Resultat ausüben können, vergl. analyt. Belege Nr. 90.

erde und Eisenoxyd in demselben Tiegelchen einzuäschern und somit — nach dem Glühen im Wasserstoffstrome — beide Verunreinigungen zusammen zu wägen. Sollte jedoch die Kieselsäure oder die Thonerde etc. in Folge eines Gehaltes an Kobalt bläulich erscheinen, so müsste jene oder diese mit etwas kohlensaurem Alkali geschmolzen und dann die Kieselsäure, beziehungsweise Thonerde etc. rein abgeschieden und zur Wägung gebracht werden. — Da das metallische Nickel unter Umständen auch noch geringe Antheile von Magnesia enthält, so muss man die bei Abscheidung der Verunreinigungen erhaltene blaue ammoniakalische Nickellösung mit ein wenig phosphorsaurem Ammon versetzen und stehen lassen, um zu sehen, ob sich nicht etwas phosphorsaure Ammon-Magnesia ausscheidet, welche eventuell als pyrophosphorsaure Magnesia zu wägen und als Magnesia in Abzug zu bringen ist. — Ist viel Kobalt zugegen, so fällt mit der phosphorsauren Ammon-Magnesia auch phosphorsaures Ammon-Kobaltoxydul nieder. In dem Fall muss man, um das Magnesiasalz rein zu erhalten, den mit ammonhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag in Essigsäure lösen, essigsaures Ammon zufügen, das Kobalt mit Schwefelwasserstoff ausfällen (siehe oben), das Filtrat concentriren und dann durch Zusatz von Ammon und etwas phosphorsaurem Ammon die Magnesia ausfällen.

Es erübrigt noch von der schwefelsauren oder salzsauren Lösung zu sprechen, welche man unter Umständen durch Aufschliessen eines noch geringe Antheile von Schwermetallen enthaltenden, in Salzsäure und Salpetersäure unlöslichen Erz- etc. Rückstandes erhält (siehe oben). Am einfachsten erscheint es, die so erhaltene Lösung der Hauptlösung zuzufügen, bevor man mit Schwefelwasserstoff fällt. Diese Methode hat aber den Nachtheil, dass man unnöthiger Weise eine relativ grosse Menge Thonerde in die Lösung bringt, was sehr unangenehm ist. Man behandelt daher diese kleine Lösung am besten für sich, leitet zunächst Schwefelwasserstoff ein, um etwa vorhandene Metalle der fünften und sechsten Gruppe abzuscheiden, erhitzt alsdann das Filtrat mit Salpetersäure, fällt mit Ammon, löst den Niederschlag nach dem Auswaschen in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammon. Aus den vereinigten Filtraten scheidet man alsdann die geringe Menge Nickel wie aus der Hauptlösung durch Schwefelwasserstoff ab und löst diese kleine Menge Schwefelnickel, zugleich mit der grossen Menge in Salpetersäure (siehe oben).

Soll Nickel und Kobalt gesondert bestimmt werden, so bewirkt man die Trennung — falls relativ viel Nickel und wenig Kobalt zugegen — nach §. 160. 9 mit salpetrigsaurem Kali, — falls aber wenig Nickel und viel Kobalt zugegen, besser nach §. 160. 10. b. mit Hülfe von Cyankalium und Chlor oder Brom.

Am bequemsten bringt man die durch Behandeln des Schwefelnickels + Schwefelkobalts erhaltene salpetersaure Lösung auf 250 CC., bestimmt in 100 CC. Nickel + Kobalt wie eben beschrieben, in weiteren 100 CC. oder auch in dem ganzen Reste von 150 CC., je nach Umständen das

Kobalt oder das Nickel. Die gewogenen Metalle sind genau so zu behandeln, wie oben bei Nickel + Kobalt angegeben, um alle denselben anhaftenden Unreinigkeiten zu entfernen. Hat man das Kobalt aus der salzsauren Lösung des salpetrigsauren Kobaltoxydkalis mit Kalilauge gefällt*), so muss man das erhaltene Filtrat sammt Waschwasser mit Schwefelammonium versetzen. Entsteht dabei noch ein geringer Niederschlag von Schwefelkobalt, so bestimmt man das darin enthaltene Kobalt gesondert als schwefelsaures Kobaltoxydul (§. 111. 2. b.). — Um diese getheilte Bestimmung des Kobalts zu vermeiden, ist es daher meist bequemer, die salzsaure Lösung des salpetrigsauren Kobaltoxydkalis mit Ammon zu übersättigen, das Kobalt mit Schwefelammonium als Schwefelkobalt zu fällen, dies in Salpetersäure zu lösen, die Lösung mit Schwefelsäure einzudampfen und das schwefelsaure Kobaltoxydul zu wägen (§. 111. 2. b.).

Im Falle eine Theilung der Nickel-Kobaltlösung nicht räthlich erscheint, säuert man die bei der Reinigung des gewogenen Nickels + Kobalts erhaltene ammoniakalische Lösung mit Essigsäure an, fällt beide Metalle wieder als Schwefelmetalle, löst dieselben in Salpetersäure und bestimmt in dieser Lösung das Kobalt oder Nickel wie angegeben. — Das nicht direct bestimmte Metall ergibt sich im einen wie im anderen Fall aus der Differenz.

Ist sehr wenig Kobalt neben viel Nickel vorhanden, so kann man zunächst alles Kobalt mit etwas Nickel fällen, um dann erst die Trennung der Metalle vorzunehmen. Man bringt zu dem Ende beide in salzsaure Lösung, neutralisirt dieselbe soweit möglich mit kohlensaurem Natron und bewirkt alsdann durch vorsichtigen Zusatz einer schwach alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron zu der erhitzten Flüssigkeit eine vollständige Fällung des Kobalts und eine theilweise Fällung des Nickels. Leitet man dieselbe so, dass auf 1 Thl. Kobalt mindestens 2 Thle. Nickel kommen, so kann man sicher sein, dass der Niederschlag alles Kobalt enthält. Ob man das richtige Verhältniss getroffen hat, ergibt sich aus der Farbe der salzsauren Lösung der braunschwarzen Oxydhydrate. Ist dieselbe fast farblos oder spielt sie ins Grünliche oder Röthliche, so ist alles Kobalt gefällt, erscheint sie aber intensiv roth, so ist eine weitere partielle Fällung geboten (Fleitmann**). In der salzsauren Lösung bewirkt man alsdann die Trennung mit salpetrigsaurem Kali, wie oben angegeben.

Soll in den Erzen oder Hüttenproducten auch das Kupfer bestimmt werden, so verfährt man mit dem gleich anfangs durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag wie in §. 261.

Zweite Methode.

Ebenso wie Zink kann man nach Classen***) auch Nickel als oxal-

*) In Betreff eines anderen Verfahrens zur Bestimmung des Kobalts in salpetrigsaurem Kobaltoxydkali vergl. Brauner, Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 195.

) Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 76. — *) Ebend. 16. 471; — 18. 189; — 18. 386.

saures Salz von Eisenoxyd trennen. Ueber die ganz neue Methode habe ich noch kein Urtheil. Die von Classen mitgetheilten Beleganalysen gaben sehr befriedigende Resultate. Um die Methode auf Nickelerze etc. anzuwenden, löst man wie bei Methode 1 und entfernt auch in gleicher Weise die durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalle. Man verjagt alsdann den Schwefelwasserstoff, oxydirt das Eisenoxydulsalz durch Kochen mit Salpetersäure und verdampft im Wasserbade ganz zur Trockne. Den Rückstand übergiesst man mit etwa der siebenfachen Menge einer Lösung von neutralem oxalsaurem Kali (1 : 3), erwärmt im Wasserbade 15 Minuten und bringt einen etwa ungelösten Rest von Eisenoxyd durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure in Auflösung. Wurde genügend oxalsaures Kali zugesetzt, so hat man jetzt eine klare, grünliche Lösung.

Man erhitzt dieselbe zum Kochen, fügt unter Umrühren 80procentige Essigsäure zu und zwar mindestens ein der zu fällenden Flüssigkeit gleiches Volumen, wodurch das oxalsaure Nickeloxydul und Kobaltoxydul ausgefällt werden. Das oxalsaure Nickeloxydul hat nur dann eine mehr oder weniger ausgeprägte krystallinische Beschaffenheit, wenn die Nickelmengen gering sind. Classen arbeitete daher nur mit Mengen von 0,1 bis 0,2 Grm. Man erhitzt jetzt 6 Stunden lang auf etwa 50°, filtrirt dann heiss ab und wäscht mit einer Mischung aus gleichen Raumtheilen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser vollständig aus. Das oxalsaure Nickeloxydul erhitzt man, nach dem Trocknen und nach dem Verbrennen des Filters am Platindraht, im bedeckten Platintiegel zuerst ganz schwach, allmählich stärker, zuletzt bei Luftzutritt stark und genügend lange und wägt das erhaltene Nickeloxydul. Bei ungenügendem Auswaschen des Nickeloxalats ist das Nickeloxydul durch kohlensaures Kali verunreinigt. Dasselbe gibt sich zu erkennen, wenn man den Rückstand mit Wasser erwärmt und die Reaction prüft. Ist dieselbe alkalisch, so muss das Nickeloxydul mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen und dann nochmals gewogen werden. Ist dasselbe kobalthaltig, so reducirt man den Glührückstand, eventuell nach dem Auswaschen, durch Glühen in Wasserstoffgas und wägt als Metall. — In Betreff der Trennung des Nickels vom Kobalt vgl. die erste Methode.

Dritte Methode (Abscheidung des Nickels — beziehungsweise des Nickels und Kobalts — durch Elektrolyse).

Die Bestimmung des Nickels durch elektrolytische Abscheidung, auf welche W. Gibbs*) schon 1864 aufmerksam machte, hat durch C. Luckow**), durch die Mansfeld'sche Ober-Berg- und Hütten-direction***), Herpin†), F. Wrightson††), Th. Schweder†††) und

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 334. — **) Dingler's polyt. Journ. 177. 235. — ***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 10. und 14. 350. — †) Daselbst 15. 335. — ††) Daselbst 15. 300. — †††) Daselbst 16. 344.

W. Ohl*) weitere Bearbeitung gefunden. Durch diese Arbeiten ist bekannt geworden, dass Nickel und Kobalt aus Lösungen, welche freie Säure enthalten, durch den Strom nicht gefällt werden, wohl aber aus ammoniakalischen Lösungen oder den durch Cyankalium vermittelten Lösungen ihrer Cyanverbindungen, wie auch aus den Lösungen ihrer neutralen Sulfate nach Zusatz von essigsaurem, weinsteinsaurem oder citronensaurem Alkali (Luckow). In neuester Zeit hat H. Fresenius und F. Bergmann **) die Verhältnisse sorgfältig studirt, welche zur Ausfällung behufs quantitativer Bestimmung als die günstigsten erscheinen. Man verwende ammoniakalische Lösungen. Dieselben müssen einen genügenden Ueberschuss freien Ammoniaks enthalten, so dass sie immer stark ammoniakalisch bleiben, — Anwesenheit von schwefelsaurem Ammon, wie von phosphorsaurem Natron (M. S. Cheney und E. S. Richards***) begünstigen die Abscheidung, während Chlorammonium dieselbe beeinträchtigt oder verhindert, auch salpetersaures Ammon wirkt nachtheilig.

Als günstigste Verhältnisse zur Abscheidung des Nickels wie des Kobalts sind folgende zu betrachten:

Die Stärke des Stromes einer Clamond'schen Säule (vergl. §. 261) wähle man so, dass derselbe in einer Stunde etwa 300 CC. Knallgas liefert. Nickel oder Kobalt sei in einer Menge von 0,1 bis 0,15 Grm. als neutrales Sulfat in 200 CC. einer wässerigen Lösung vorhanden, welche 2,5 bis 4,0 Grm. Ammoniak und 6 bis 9 Grm. schwefelsaures Ammon (beide im wasserfreien Zustand gedacht) enthält. Der Abstand des unteren Randes des den negativen Pol bildenden gewogenen Platinconus von dem ringförmigen Fuss der den positiven Pol bildenden Platinspirale (vergl. §. 261) betrage 3 bis 5 mm. Das die Lösung enthaltende Becherglas bedecke man mit einem grossen Uhrglas, welches geeignete Oeffnungen für die Poldrähte hat. In dem Maasse, in welchem sich das Nickel abscheidet, wird die Lösung farbloser. Sobald sie ganz entfärbt erscheint, prüft man einige Tropfen derselben mit Kaliumsulfocarbonat. Erhält man dabei nur noch eine kaum merkliche Färbung ins Rosenrothe, so ist die Ausfällung als beendigt zu betrachten. — Kobaltlösungen färben sich anfangs durch Sauerstoffaufnahme dunkler, allmählich werden sie heller, zuletzt farblos; auch bei diesen beendigt man den Versuch, sobald einige Tropfen, mit Sulfocarbonatlösung geprüft, nur noch eine kaum merkliche Färbung ins Weingelbe liefern.

Sobald die Ausfällung beendigt, saugt man die Flüssigkeit mittelst der Wasserluftpumpe oder eines Aspirators in einen Kolben mit doppeltdurchbohrtem Stopfen ab und bedient sich derselben einfachen Vorrichtung beim Abwaschen und schliesslichen Abspülen mit der Spritzflasche. Erst nach Beendigung des Abwaschens löst man die Poldrähte, hängt

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 523. — **) Daselbst 19. 314. — ***) Daselbst 17. 215.

den Conus über einer heissen Eisenplatte auf, bis er vollkommen trocken geworden, lässt erkalten und wägt. — Das Nickel scheidet sich mit schönem Glanz auf dem Platinconus ab, weniger schön glänzend das Kobalt.

Wie bei einem Nickelerz, Nickelstein oder dergleichen die elektrolytische Methode anzuwenden, ist abhängig von der Art und Menge der neben Nickel und Kobalt vorhandenen Metalle. Stets kann man die Abscheidung dieser letzteren nach Methode 1. bewirken, das Schwefelnickel und Schwefelkobalt in Salpetersäure unter Zusatz von Salzsäure lösen, die Lösung mit einer bestimmten Menge Schwefelsäure verdampfen, mit Ammon übersättigen und nach Erforderniss weiteres schwefelsaures Ammon zusetzen, um die oben mitgetheilten günstigsten Verhältnisse herzustellen, — zuweilen wird man aber auch die Abscheidung der fremden Metalle lediglich durch Elektrolyse bewirken können, vergl. §. 264.

B. Käufliches metallisches Nickel (Würfelnickel, Nickel-Granalien).

§. 252.

Das käufliche metallische Nickel enthält etwa 97 bis 98 Proc. Nickel, ausserdem etwas Kobalt, Kupfer, Eisen, zuweilen Spuren von Arsen und Antimon, meist etwas Kalk, Magnesia, Thonerde und Kieselsäure, zuweilen Spuren von Alkalien und öfters kleine Mengen von Kohle und Schwefel. Die Analyse soll häufig den Durchschnittsgehalt einer grösseren Sendung ergeben und der Chemiker erhält dann eine kleinere oder grössere Anzahl von Würfeln, von denen jeder einer anderen Kiste entnommen ist. Es bleibt in dem Falle — da man die einzelnen Würfel nicht theilen kann — nichts übrig, als dieselben alle, nach Bestimmung ihres Gewichtes, in Salpetersäure zu lösen. In der Regel bleibt dabei ein geringer unlöslicher Rückstand, der Kohle, Schwefel, Schlacke und Kieselsäure enthalten kann. Man filtrirt denselben auf einem bei 100° getrockneten Filter ab und sammelt Filtrat und Waschwasser in einem genau gewogenen Messkolben, der je nach Umständen $^1/_2$, 1 oder 2 Liter fasst. Der ausgewaschene Niederschlag wird bei 100° getrocknet und gewogen. Filtrat und Waschwasser verdünnt man bis zur Marke, wägt genau und mischt gut.

I. Untersuchung der Lösung.

a. Man misst von derselben soviel ab, dass in der abgemessenen Menge etwa 0,5 bis 1,0 Grm. Nickel enthalten ist, lässt in ein leichtes gewogenes Wägegläschen auslaufen und wägt genau. Das Abmessen

dient nur dazu, die richtige Menge annähernd zu treffen, die Wägung liefert dieselbe — da auch die ganze Flüssigkeitsmenge gewogen ist — genau. Man verdampft mit Salzsäure zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salzsäure, scheidet die Kieselsäure ab, behandelt die von Salpetersäure freie Flüssigkeit, welche auf je 100 CC. Wasser etwa 10 CC. Salzsäure enthalten muss, bei 70° mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und benutzt ihn zur qualitativen Ermittelung der darin enthaltenen Metalle. Filtrat und Waschwasser concentrirt man durch Abdampfen, kocht nach Austreibung des Schwefelwasserstoffes mit etwas Salpetersäure, versetzt mit Ammon im Ueberschuss, filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt das Eisenoxyd nunmehr durch annähernde Neutralisation mit kohlensaurem Ammon und Kochen als basisches Salz. Das Filtrat vereinigt man mit dem ersten ammoniakalischen Hauptfiltrate, säuert dasselbe mit Essigsäure an, fällt unter Erhitzen mit Schwefelwasserstoff und bestimmt in diesem Niederschlag wie in einem im Filtrat durch Zusatz von Ammon, Schwefelammonium und dann von Essigsäure vielleicht noch zu erhaltenden schwärzlichen Niederschlage nur das Nickel sammt der geringen Menge Kobalt nach §. 251, erste Methode, woselbst auch alle Einzelheiten des Verfahrens genau angegeben sind.

Selbstverständlich kann man zur Bestimmung des Nickels sammt der geringen Kobaltmenge auch die im §. 251 angegebene zweite oder dritte Methode wählen.

b. Man misst und wägt eine grössere, etwa 4 bis 5 Grm. Nickel enthaltende Menge der Lösung und scheidet wie in a. Kieselsäure und die Metalle der fünften und sechsten Gruppe ab, wäscht den die letzteren enthaltenden Niederschlag aus und bestimmt darin das Kupfer und eventuell noch die anderen etwa vorhandenen Metalle. Das Filtrat behandelt man wie in a. angegeben, bestimmt aber in dieser Portion das Eisen und die Thonerde, falls solche vorhanden. Da sich in Folge des Ammoniaküberschusses Thonerde in der ammoniakalischen Nickellösung finden kann, auch bei der basischen Fällung des Eisenoxyds etwaige Thonerde nicht vollständig niederfällt, so säuert man die vereinigten das Nickel enthaltenden Lösungen zunächst mit Essigsäure an, fügt dann sehr vorsichtig Ammoniak in ganz geringem Ueberschusse zu und lässt eine Zeit lang in gelinder Wärme stehen. Scheiden sich dabei Thonerdeflöckchen ab, so sind dieselben abzufiltriren und dem bei der basischen Fällung erhaltenen Niederschlage zuzufügen, bevor die Trennung und Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde vorgenommen werden. Die klar gebliebene oder von den Thonerdeflöckchen abfiltrirte Lösung wird alsdann mit Essigsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen gefällt und der Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat versetzt man mit Ammon, fügt etwas Schwefelammonium, dann Essigsäure zu bis sauer. Entsteht dadurch ein noch etwas schwärzlicher Niederschlag, so filtrirt man ihn nach längerem Erwärmen ab, vereinigt den-

selben mit dem durch Schwefelwasserstoff aus der essigsauren Lösung erhaltenen Hauptniederschlage und bestimmt darin lediglich das **Kobalt**, welches aus dieser grösseren Substanzmenge in der Regel in wägbarer Quantität erhalten wird. Nach Abzug des Kobalts von der in 1. gefundenen Menge Nickel sammt Kobalt ergibt sich das Nickel.

Das von den letzten Nickelspuren befreite Filtrat verdampft man zunächst in einer grösseren Platinschale zur Trockne, verflüchtigt die Ammonsalze und bestimmt im Rückstande den **Kalk**, die **Magnesia** und eventuell die **Alkalien** (§. 154, 6. und §. 153, 4. b).

c. Man misst endlich eine weitere, etwa 10 Grm. Nickel entsprechende Menge der Lösung ab, entfernt die freie Salpetersäure durch Abdampfen der Hauptsache nach, verdünnt mit Wasser, neutralisirt fast mit Ammon, versetzt die noch deutlich saure Lösung mit Chlorbaryum und lässt längere Zeit stehen. Bildet sich ein kleiner Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, so bestimmt man denselben. Er entspricht dem Schwefel, welcher beim Auflösen des Nickels in Schwefelsäure übergegangen ist.

II. Untersuchung des unlöslich gebliebenen Rückstandes.

Man zerreibt den bei 100° getrockneten und gewogenen Rückstand gleichmässig und bestimmt in einem aliquoten Theil den Schwefel durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Kali etc. (Bd. I., S. 506. 1. a.), den Rest schmelzt man mit kohlensaurem Natron unter Zusatz einer geringen Menge Salpeter und bestimmt in der Schmelze die Kieselsäure, die Thonerde und etwa weiter vorhandene Körper. Der Gehalt an Kohle ergibt sich aus der Differenz. — Ist der unlösliche Rückstand sehr gering, so genügt es in der Regel, denselben in der Zusammenstellung der Analyse einfach als „in Salpetersäure unlöslichen Rückstand“ aufzuführen.

14. Eisenverbindungen.

A. Eisenerze.

Die am häufigsten zur Anwendung und folgeweise zur Untersuchung kommenden Eisenerze sind: der Rotheisenstein, der Brauneisenstein, Raseneisenstein, Magneteisenstein und Spatheisenstein. Bald handelt es sich um vollständige Analyse, bald nur um die Bestimmung einzelner Bestandtheile (des Eisengehaltes, der Phosphorsäure, Schwefelsäure etc.), bald nur um die Ermittelung des Eisens.

I. Methoden zur vollständigen Analyse.

§. 253.

a. Rotheisenstein.

Enthalten Rotheisensteine nur Eisenoxyd, Feuchtigkeit und in Säuren unlösliche Gangart, so empfiehlt sich zu ihrer Analyse zuweilen die Methode 1, — enthalten sie aber auch Phosphorsäure, kohlensaure alkalische Erden, Manganoxydul etc., so rathe ich die Methode 2 anzuwenden.

Erste Methode.

Man pulvert den Stein aufs Feinste und trocknet bei 100° C.

a. Man wägt eine Probe in einem Platin- oder Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in eine Porzellanröhre*), leitet einen Strom trockner Luft durch die Röhre und erhitzt die Probe bis etwa noch vorhandenes Wasser ausgetrieben ist. Man lässt im Luftstrom erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Gehalte an Wasser.

b. Man schiebt das Schiffchen wieder in die Porzellanröhre, legt diese in einen Gas- oder Kohlenofen (Bd. II, S. 15, 17, 18) und erhitzt das Schiffchen darin andauernd (mehrere Stunden hindurch) in einem Strome reinen trocknen Wasserstoffgases, bis kein Wasser mehr gebildet wird, zuletzt möglichst stark. Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. Die Gewichtsabnahme entspricht dem mit dem Eisen zu Oxyd verbundenen Sauerstoff und lässt somit das Eisenoxyd berechnen.

c. Man bringt das das reducirte Eisen enthaltende Schiffchen, an dessen Oehr man einen Platindraht befestigt hat, in einen $^1/_4$-Liter-Kolben, giesst etwas Wasser, dann verdünnte Schwefelsäure hinzu und verschliesst das Kölbchen, indem man den Platindraht einklemmt, nicht luftdicht. Das fein zertheilte Eisen löst sich unter Wasserstoffentwickelung auf; durch gelindes Erwärmen unterstützt man den Process. Sobald er beendigt, zieht man das Schiffchen in die Höhe, spült es ab, erhitzt die Flüssigkeit zum gelinden Sieden, um den Wasserstoff auszutreiben, lässt erkalten, füllt zur Marke, schüttelt, lässt absitzen, nimmt 100 CC. der Flüssigkeit heraus und bestimmt den Eisengehalt mit übermangansaurem oder chromsaurem Kali (Bd. I, S. 274 und 281). Dieses Resultat muss mit dem in b. erhaltenen übereinstimmen. — Wäre dies nicht genügend der Fall, so könnte ein geringer Oxydgehalt der Eisenoxydul-

*) Glasröhren, auch wenn solche von schwer schmelzbarem Glase sind, kann ich weniger empfehlen, da bei dem erforderlichen langen Glühen das Schiffchen öfters an solche anschmilzt.

lösung die Ursache sein. In dem Falle müsste man weitere 100 CC. erst mit etwas Zink (am besten im Kohlensäurestrom) kochen und dann das Titriren mit Chamäleonlösung wiederholen.

d. Den auf dem Boden des Kolbens abgesetzten Rückstand sammelt man auf einem Filter, wäscht aus, trocknet, glüht und wägt. Derselbe besteht in der Regel aus Kieselsäure, er kann auch Thonerde und Titansäure, unter Umständen auch noch etwas Eisen enthalten. Man schmelzt ihn mit saurem schwefelsaurem Kali und behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser. Hierbei bleibt die Kieselsäure ungelöst zurück. Aus der Lösung fällt man — bei Anwesenheit von Eisen nach Einleiten von Schwefelwasserstoff — etwaige Titansäure durch anhaltendes Kochen (§. 107) und aus dem Filtrate durch Ammon die Thonerde, beziehungsweise die Thonerde und das hier noch vorhandene Eisenoxyd. Die Trennung derselben kann nach §. 160 A. 2. bewirkt werden.

Zweite Methode.

Dieselbe ist der gleich, welche man bei Analyse der Brauneisensteine anwendet, siehe b.

Ist der Rotheisenstein sehr fein gepulvert, und wendet man zum Zersetzen und Auflösen starke rauchende Salzsäure in nicht zu geringer Menge und bei Digestionswärme nicht aber Siedehitze an, so kann man stets darauf rechnen, dass die Zersetzung und Lösung in einigen Stunden beendigt ist. — Die abgeschiedene Kieselsäure ist nach Bd. II, S. 345 auf Titansäure zu prüfen. — Findet man solche, so ist auch ein Theil in die Lösung übergegangen. Erscheint die Menge wägbar, so behandelt man zur Bestimmung der Titansäure am besten eine besondere Probe des Rotheisensteins nach der ersten Methode.

b. Brauneisenstein.

Die Brauneisensteine enthalten neben Eisenoxydhydrat zuweilen geringe Mengen von Eisenoxydul, ferner Manganoxyde, Thonerde, zuweilen geringe Mengen von Kupferoxyd, Zinkoxyd, Nickel- und Kobaltoxydul, öfters kleine Mengen von Kalk und Magnesia, von Kieselsäure (an Basen gebundene), Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelsäure und bald grössere, bald kleinere Quantitäten von Quarzsand oder in Salzsäure unlöslicher Gangart. Zuweilen enthalten die Brauneisensteine auch organische Substanzen *).

*) Ausser diesen in der Regel oder doch häufiger sich findenden Bestandtheilen trifft man bei sehr genauer Untersuchung oft auch noch auf Spuren von anderen, so fand A. Müller (Ann. d. Chem. u. Pharm. 86. 127.) in dem auf der Carlshütte unweit Alfeld verschmolzenen Bohnerz noch Kali, Arsensäure und Vanadinsäure in eben noch wägbaren, Chrom, Kupfer und Molybdän in unwägbaren Spuren. Auch Titansäure findet sich zuweilen. Ueber einen sehr vanadinreichen Eisenstein vergleiche H. Deville (Compt. rend. 49. 210; — Journ. f. prakt. Chem. 84. 255).

1. Man beginnt die Analyse damit, den Stein fein zu pulvern. Das Pulver wird je nach Umständen direct verwandt oder erst bei 100° oder auch zuweilen nur im Exsiccator getrocknet. Das in geeigneter Weise vorbereitete Pulver bringt man in ein trocknes Glasrohr und verstopft dasselbe fest. Die Menge des Pulvers muss für die ganze Analyse ausreichen.

2. Zur Bestimmung des Wassers genügt es häufig, eine Probe im Platintiegel zu glühen. Das Wasser ergibt sich dabei aus der Gewichtsabnahme. — Enthält aber der Eisenstein kohlensaure alkalische Erden, Eisenoxydul oder wägbare Mengen von organischen Materien, so ist diese Methode nicht anwendbar. Das Wasser muss dann durch directe Wägung bestimmt werden, vergl. §. 36 und §. 235 I. e.

3. Man wägt etwa 10 Grm. des Eisensteinpulvers ab, glüht es gelinde in einer Platinschale, aber doch so, dass alle etwa vorhandenen organischen Substanzen sicher zerstört werden, bringt in eine Kochflasche und digerirt mit rauchender Salzsäure unter gelindem Erhitzen bis zu vollständiger Zersetzung. Man fügt dann etwas chlorsaures Kali zu, erhitzt noch einige Zeit, bringt in eine Porzellanschale, setzt 5 bis 10 Grm. reines Chlornatrium zu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne *). Man befeuchtet mit Salzsäure, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den Rückstand aus. Nach dem Trocknen glüht und wägt man denselben, die Lösung aber füllt man bis zur Marke auf und schüttelt.

4. Der Rückstand besteht aus Quarzsand oder Gangart und aus ausgeschiedener Kieselsäure. Durch Behandeln eines aliquoten Theiles mit einer kochenden Lösung von kohlensaurem Natron lässt sich letztere abscheiden und bestimmen (§. 237. 2. b.). Gilt es die Beschaffenheit der Gangart genauer kennen zu lernen, welche häufig auch noch etwas Eisen enthält, so behandelt man den in kohlensaurem Natron unlöslichen, vollkommen ausgewaschenen Rückstand oder auch einen anderen aliquoten Theil des ursprünglich erhaltenen, in Salzsäure unlöslichen Rückstandes nach den zur Zerlegung der Silicate angegebenen Methoden §. 140. II. b. — Hat der Rückstand ein röthliches Ansehen, so ist eine weitere Untersuchung desselben unbedingt erforderlich.

5. 250 CC. der in 3. erhaltenen Lösung verdünnt man stark (auf etwa 1 Liter), setzt 25 CC. Salmiaklösung zu, neutralisirt der Hauptsache nach mit Ammon, dann mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Ammon bis die Flüssigkeit bleibend trüblich geworden, kocht und scheidet so das Eisenoxyd und einen Theil der Thonerde ab (vgl. §. 160. 3. u. Bd. II, S. 390). Sollte die Eisenlösung nach dem Kochen nicht farblos erscheinen,

*) Ist eine wägbare Menge Arsen vorhanden, so muss das Abdampfen der salzsauren Lösung unterbleiben. Selbstverständlich ist dann auch der Zusatz von Chlornatrium unnöthig.

so fügt man noch einige Cubikcentimeter einer neutralen Lösung von essigsaurem Ammon zu und erhitzt nochmals zum Sieden. — Mit dem Eisenoxyd fällt vorhandene Phosphorsäure etc. nieder, siehe 6. Man decantirt heiss, filtrirt und wäscht mit heissem, etwas Salmiak enthaltendem Wasser aus. Der Niederschlag wird einstweilen feucht aufgehoben. — Sollte der Eisenstein reich an Mangan sein, so ist eine Wiederholung der Fällung des Eisens als basisches Salz erforderlich, vergl. Bd. II, S. 390.

6. Das in 5. erhaltene Filtrat, beziehungsweise die erhaltenen Filtrate, sammt Waschwassern versetzt man mit ein wenig Essigsäure, concentrirt durch Abdampfen, lässt erkalten, fügt Ammoniak zu bis eben alkalisch und filtrirt das niederfallende Thonerdehydrat ab. Das Filtrat sammelt man in einer etwas Essigsäure enthaltenden Kochflasche. Nach kurzem Auswaschen löst man den Niederschlag in Salzsäure, fällt wiederum auf dieselbe Weise mit Ammoniak, filtrirt zum ersten Filtrat, wäscht aus und behandelt diesen Niederschlag zusammen mit dem in 5. erhaltenen nach 7. Die Niederschläge enthalten das Eisenoxyd, die in Lösung gegangene Thonerde und Kieselsäure, sowie die Phosphorsäure (und Arsensäure). — Die von dem Thonerdehydrat abfiltrirten etwas überschüssige Essigsäure enthaltenden Lösungen concentrirt man wenn nöthig durch Abdampfen.

7. Die in 6. besprochenen Niederschläge löst man in heisser Salzsäure und bringt die Lösung auf 250 CC. Bleibt etwas Kieselsäure ungelöst, so ist dieselbe abzufiltriren und zu wägen.

a. 50 CC. der Lösung fällt man mit Ammon (Bd. I, S. 242 a.). Der gewogene Niederschlag entspricht der Summe folgender in der Lösung vorhandener Körper: des Eisenoxyds, der Thonerde, der Kieselsäure, Phosphorsäure (und Arsensäure). Man scheidet daraus die Kieselsäure durch andauernde Digestion mit rauchender Salzsäure und eventuell durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali ab und wägt sie.

b. 50 CC. verwendet man zur Bestimmung des Eisenoxyds mit Zinnchlorür (Bd. I, S. 288). Zieht man eine gewichtsanalytische Methode vor, so empfiehlt sich die in Bd. I, S. 573. 2. angegebene.

c. Zieht man von dem in 7. a. erhaltenen und gewogenen Niederschlag ab: die Kieselsäure, das Eisenoxyd, die nach 10 zu ermittelnde Phosphorsäure (und eventuell Arsensäure), so erhält man das Gewicht der Thonerde.

8. Die in 6. erhaltene, freie Essigsäure enthaltende Lösung versetzt man mit Ammon bis sie schwach alkalisch ist, dann wieder mit Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction, fügt eventuell noch essigsaures Ammon zu und leitet unter gelindem Erhitzen Schwefelwasserstoff ein. Entsteht ein geringer, meist schwarzer Niederschlag, so filtrirt man denselben ab, fällt aus dem Filtrat das Mangan als Schwefelmangan und bestimmt es als solches (§. 109. 2). Den Niederschlag aber löst man in etwas Bromsalzsäure, verjagt durch Erhitzen das freie Brom, fällt etwa

vorhandenes Kupfer mit Schwefelwasserstoff und bestimmt im Filtrat etwa vorhandenes Nickel, Kobalt und Zink nach §. 160. 6. b.

9. Die von dem Schwefelmangan getrennte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, verdampft, verjagt die Ammonsalze und bestimmt im Rückstande Kalk und Magnesia (§. 154. 6).

10. Die noch übrigen 250 CC. der in 3. erhaltenen Lösung verwendet man zur Bestimmung der Phosphorsäure, beziehungsweise der Arsensäure und Phosphorsäure, sowie des Kupfers. Ist nur Phosphorsäure zu bestimmen und diese in nicht zu geringer Menge vorhanden, so verdampft man unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salpetersäure auf, fällt mit Molybdänlösung und bestimmt die Phosphorsäure nach §. 134. b. β. — Ist dagegen auch Kupfer oder Arsensäure in bestimmbarer Menge vorhanden oder ist die Menge der Phosphorsäure sehr gering, so behandelt man bei 70° andauernd mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, bestimmt im Niederschlage das Kupfer, das Arsen oder beide (§. 164), im Filtrate aber die Phosphorsäure nach §. 135. h. γ. (Bd. I, S. 418 u. 419). Die mit einer geringen Menge Eisenoxyd abgeschiedene Phosphorsäure wird dann nach §. 134. b. β. bestimmt.

11. Zur Bestimmung etwa vorhandener Schwefelsäure schmelzt man 3 bis 5 Grm. des getrockneten Eisensteinpulvers mit 1 Gew.-Thl. kohlensaurem Natron und 1 Gew.-Thl. salpetersaurem Kali (F. Muck*) in einem Platintiegel über der Berzelius'schen Weingeistlampe, behandelt die Schmelze mit Wasser in Siedhitze, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Schwefelsäure (Bd. I, S. 506 1. a.).

12. Enthält das Erz Eisenoxydul, so digerirt man eine geeignete Menge in einem 250 CC. fassenden Messkolben mit starker, freies Chlor nicht enthaltender Salzsäure und zwar am besten im Kohlensäurestrom bis zu vollständiger Zersetzung, füllt bis zur Marke, mischt und bestimmt in aliquoten Theilen das Eisenchlorür nach §. 112. 2. b. — Lässt sich der Eisenstein durch andauerndes Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzen, so ist diese Zersetzungsart vorzuziehen. Man bestimmt alsdann das Eisenoxydul nach §. 112. 2. a. — Ist Mangan als Oxyd vorhanden, so muss man bei der Berechnung des Eisenoxyduls beachten, dass durch den verwendbaren Sauerstoff des Manganoxyds beim Auflösen ein entsprechender Antheil des Eisenoxyduls schon höher oxydirt worden ist. — Zieht man die dem gefundenen Eisenoxydul entsprechende Menge Eisenoxyd von der in 7. gefundenen Menge ab, so erfährt man die im Mineral enthaltene Quantität Eisenoxyd.

13. Ist Kohlensäure zugegen, so bestimmt man deren Menge am besten nach Bd. I, S. 449.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 416.

14. Zur Prüfung auf **Titansäure** glüht man am besten eine besondere Portion des Minerales im Wasserstoffstrom bis zur vollständigen Reduction des Eisenoxyds und verfährt mit dem Rückstande wie Bd. II, S. 402. d. angegeben.

15. Enthalten Brauneisensteine **Vanadin** und **Chrom**, wie das Bohnerz von Haverloh am Harz, so mischt man das fein gepulverte Erz mit $^1/_3$ seines Gewichtes Salpeter, setzt eine Stunde lang einer **schwachen** Glühhitze aus, zerreibt die Masse und kocht sie mit einer nicht zu grossen Menge Wasser aus. Die Lösung, welche bei Anwesenheit von Chrom gelb ist, versetzt man unter stetem Umrühren mit grosser Vorsicht mit verdünnter Salpetersäure, bis sie nur noch schwach alkalisch ist. (Sauer darf die Flüssigkeit nie werden, sonst würden durch die freiwerdende salpetrige Säure Chromsäure und Vanadinsäure reducirt.) Man filtrirt den entstandenen Niederschlag (Kieselsäure und Thonerdehydrat) ab, fällt mit Chlorbaryum unter Zusatz von Ammoniak, filtrirt den entstandenen Niederschlag von chromsaurem und vanadinsaurem Baryt ab und kocht denselben nach dem Auswaschen mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure. Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte rothgelbe Lösung sättigt man mit Ammoniak, concentrirt durch Abdampfen stark und stellt ein Stück Chlorammonium in die Flüssigkeit. In dem Maasse, in welchem sie sich damit sättigt, scheidet sich vanadinsaures Ammon als weisses oder gelbes Krystallpulver ab. Nach vollständiger Abscheidung filtrirt man, wäscht mit gesättigter Chlorammoniumlösung aus, trocknet, erhitzt allmählich unter vollem Luftzutritt und erhält so das Vanadin als schwarzrothe, bei stärkerem Erhitzen zu einem rothen Liquidum schmelzende, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Vanadinsäure (F. Wöhler*). Aus der von dem vanadinsauren Ammon abfiltrirten Flüssigkeit kann man nach Zusatz von schwefliger Säure das Chrom als Oxydhydrat fällen. — In Betreff einer anderen Methode geringe Chromspuren in Eisenerzen nachzuweisen vergleiche A. Terreil (Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 440).

c. Raseneisenstein.

Die Raseneisensteine, im Wesentlichen aus Eisenoxydhydrat bestehende Sedimente, welche sich durch Sauerstoffeinwirkung auf — meist unter Mitwirkung organischer Thätigkeit entstandene — gelöste Eisenoxydulverbindungen enthaltende Gewässer gebildet haben, sind durch einen nie fehlenden, zuweilen bis zu 4 Proc. reichenden Gehalt an Phosphorsäure, sowie durch einen Gehalt an Humussäuren charakterisirt. Sie enthalten ausserdem stets Kieselsäure (gebundene und als Quarzsand beigemengte), zuweilen Schwefelsäure und Arsensäure, stets Manganoxyde und oft Eisenoxydul, Thonerde, Kalk und Magnesia.

*) Dessen: Die Mineralanalyse in Beispielen, 2. Aufl. S. 150.

Nachdem dieselben gepulvert und getrocknet sind, glüht man zunächst eine Probe in einem offenen Platintiegel, anfangs sehr gelinde, um die organischen Säuren zu verbrennen, allmählich stark und andauernd im schief gelegten Tiegel. Der Glühverlust entspricht dem Wasser und den organischen Substanzen.

Mit einer zweiten abgewogenen Portion, die man — zur Zerstörung der organischen Substanzen — nur ganz gelinde geglüht hat, verfährt man nach der in b. für Brauneisenstein angegebenen Methode.

Sollen die organischen Säuren erkannt und bestimmt werden, so kocht man eine grössere Probe des fein gepulverten Erzes mit reiner Kalilauge, bis es sich in eine flockige Masse verwandelt hat. Man filtrirt alsdann ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 209, 10 bis 12.

d. Magneteisenstein.

Die Magneteisensteine enthalten das Eisen als Oxyduloxyd. Bei ihrer Analyse hat man auf mögliche Gehalte an Titansäure, Magnesia und Gangart zu sehen, bei dem erdigen Magneteisen (Eisenmulm) finden sich auch hohe Gehalte an Manganoxydul und zuweilen geringe an Kupferoxyd. Phosphorsäure findet sich in Magneteisen nur selten und dann nur in geringer Menge.

Man analysirt die Magneteisensteine wie die Rotheisensteine und bestimmt darauf in einer besonders abgewogenen, im Kohlensäurestrom in Salzsäure gelösten Portion das Eisenoxydul maassanalytisch mittelst einer Lösung von chromsaurem Kali (Bd. I, S. 281 b.) oder das Eisenoxyd mit Zinnchlorürlösung (Bd. I, S. 288).

e. Spatheisenstein.

Die Spatheisensteine enthalten kohlensaures Eisenoxydul, meist neben kohlensaurem Manganoxydul und kohlensauren alkalischen Erden, oft gemengt mit Thon und Gangart. Zuweilen ist schon ein Theil des kohlensauren Eisenoxyduls in Oxydhydrat übergegangen.

Das gepulverte Mineral wird lufttrocken oder bei 100° getrocknet verwandt.

a. Den Wassergehalt bestimmt man nach §. 36.

b. Den Gehalt an Kohlensäure ermittelt man am besten nach Bd. I, S. 449.

c. Eine dritte Portion, etwa 8 bis 10 Grm., löst man in Salzsäure, setzt etwas chlorsaures Kali zu, um alles Eisenchlorür in Eisenchlorid zu verwandeln, kocht bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Chlor riecht und verfährt alsdann nach der bei Brauneisenstein (b.) angegebenen Methode.

d. In einer vierten, im Kohlensäurestrom in Salzsäure gelösten Probe bestimmt man entweder das Eisenoxyd maassanalytisch mit Zinnchlorür (Bd. I, S. 288) oder das Eisenoxydul mit chromsaurem Kali (Bd. I, S. 281 b).

II. Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt.

§. 254.

1. Maassanalytische Verfahrungsweisen.

Zur Prüfung der Eisenerze auf ihren Eisengehalt sind viele maassanalytische Methoden in Vorschlag, in Aufnahme und zum Theil auch wieder in Verfall gekommen. Die lange als bequemste und beste erachtete, welche auf der Anwendung des übermangansauren Kalis beruht, hat einen Stoss erlitten, seit Löwenthal und Lenssen nachgewiesen haben, dass man in salzsauren Lösungen nur dann richtige Resultate erhält, wenn bei der Feststellung des Wirkungswerthes und beim Gebrauche der Chamäleonlösung gleiche Umstände in Betreff des Salzsäuregehaltes, der Verdünnung und der Temperatur obwalten (vergl. Bd. I, S. 281).

Von den im Folgenden angegebenen Methoden verdient die erste wegen ihrer Einfachheit und Genauigkeit besondere Beachtung.

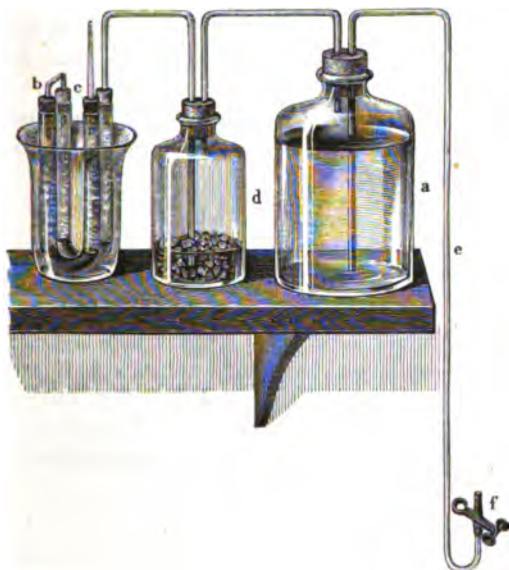
Erste Methode.

Man glüht etwa 5 Grm. des höchst fein gepulverten, je nach Umständen lufttrocknen oder bei 100° C. getrockneten Erzes gelinde, bis etwa vorhandene organische Substanzen zerstört sind, und erhitzt dann in einer Kochflasche mit Salzsäure bei einer den Siedepunkt derselben nicht erreichenden Temperatur. Bei Rotheisenstein ist rauchende Salzsäure unbedingt nothwendig und auch bei Brauneisenstein anzurathen. Nachdem die Zersetzung und Lösung so weit thunlich beendigt, fügt man — sofern der Eisenstein Eisenoxydul enthält — etwas chlorsaures Kali zu, erhitzt längere Zeit, bringt dann den Inhalt der Kochflasche in eine Porzellanschale, spült nach und verdampft im Wasserbade fast zur Trockne. Man ist dann sicher, dass das zugesetzte chlorsaure Kali vollständig zersetzt und alles freie Chlor ausgetrieben ist. Man fügt zum Rückstande etwas Salzsäure, dann Wasser, filtrirt in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den Rückstand aus.

Enthält der Eisenstein kein Eisenoxydul, so verdünnt man den Inhalt der Kochflasche mit Wasser, filtrirt in einen 500 CC. fassenden Messkolben und wäscht den Rückstand aus. Man füllt im einen wie im anderen Falle bis zur Marke auf, mischt und prüft nun der Sicherheit wegen zunächst eine kleine Menge der Flüssigkeit mit Ferridcyankalium, ob dieselbe auch sicher kein Eisenchlorür enthält. Man bestimmt alsdann zweimal in je 100 CC. der Lösung das Eisen maassanalytisch mit Zinnchlorür (Band I, Seite 288). Zur Aufbewahrung der Zinnchlorürlösung kann statt des Band I, Seite 290 abgebildeten Apparates auch der in Fig. 100 dargestellte dienen, namentlich wenn man die Zinnchlorürlösung nur in etwas längeren Zwischenräumen verwendet. Sie hält sich darin beliebig lange ganz unverändert. Die Zinnchlorürlösung wird aus der Flasche *a* mittelst des Hebers *e* ab-

gelassen. Die Luft, welche an ihre Stelle tritt, durchstreicht erst die U-förmigen Röhren *b* und *c*, dann die Flasche *d*, welche alle Bimstein enthalten, der mit einer stark alkalischen Lösung von pyrogallussaurem Kali getränkt ist. Diese Lösung wird in den Röhren und der Flasche durch Zusammengiessen von concentrirter Kalilauge und Pyrogallussäurelösung und zwar einige Zeit vor dem Zusammenstellen des Apparats bereitet; da das pyrogallussaure Kali den Sauerstoff der Luft sehr rasch absorbirt, so enthalten die Gefässe schon nach kurzer Zeit reines Stickgas.

Fig. 100.



Ist Alles vorbereitet, so steckt man eine Glasröhre in den Kautschukschlauch *f*, saugt, bis sich der Heber gefüllt hat, und schliesst alsdann den Quetschhahn. — Will man eine Pipette oder Quetschhahnbürette füllen, so steckt man, nachdem man den Quetschhahn der letzteren über das Ablaufröhrchen geschoben hat, die Spitze in den Schlauch, öffnet den Quetschhahn bei *f* und lässt die Flüssigkeit von unten nach oben einströmen. Man schliesst alsdann erst den Quetschhahn an *f*, dann den an der Bürette und nimmt letztere weg. —

Man erfährt auf die angegebene Weise den Eisengehalt der salzsauren Lösung des Eisenerzes. Zuweilen enthält aber auch der in Salzsäure unlösliche Rückstand noch geringe Mengen Eisen. Es ist dies namentlich dann der Fall, wenn der Rückstand so oder nach dem Glühen röthlich oder roth erscheint. Um im Rückstande etwa noch vorhandenes Eisen zu bestimmen, schliesst man denselben durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron auf, scheidet die Kieselsäure ab (Bd. I, S. 459 b.) und bestimmt in der erhaltenen salzsauren Lösung das Eisenchlorid mit Zinnchlorür. Vereinigt man diese Lösung mit der Hauptlösung, bevor man diese bis zur Marke auffüllt, so spart man die besondere Titration.

Zweite Methode.

Man verfährt in Betreff der Darstellung einer salzsauren Lösung des Eisenerzes, welche das Eisen als Chlorid und weder Salpetersäure

noch freies Chlor enthält, wie bei der ersten Methode, bestimmt aber in aliquoten Theilen der Lösung das Eisen nach der Bd. I, S. 291 *β*. beschriebenen Methode mittelst Jodkaliums.

Enthält der in Salzsäure unlösliche Rückstand noch eine Eisenverbindung, so behandelt man ihn wie bei der ersten Methode und bestimmt das in der Lösung enthaltene Eisenchlorid ebenfalls mit Jodkalium.

Nach meinen Erfahrungen liefert die erste Methode bei der Eisensteinanalyse zuverlässigere Resultate als die zweite, welche sich mehr zur Bestimmung kleinerer Eisenmengen eignet.

Dritte Methode.

Man stellt eine salzsaure Lösung dar wie bei der ersten Methode, verdünnt, reducirt mit Zink*) im Kohlensäurestrom (Bd. I, S. 287. 3. a.) und bestimmt das entstandene Eisenchlorür nach Penny (Bd. I, S. 281) oder mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali unter Anwendung des besonderen Verfahrens, welches Bd. I, S. 281 *γ*. für Salzsäure enthaltende Eisenoxydullösungen empfohlen ist. — Enthält der in Salzsäure unlösliche Rückstand noch Eisen, so ist derselbe aufzuschliessen, vergl. erste Methode.

Vierte Methode.

Man schmelzt etwa 0,5 Grm. des sehr fein gepulverten Eisenerzes mit 3 bis 4 Grm. saurem schwefelsaurem Kali oder saurem schwefelsaurem Natron bei einer anfangs gelinden, allmählich starken Hitze andauernd, aber nicht so lange, dass das zweite Aequivalent Schwefelsäure vollständig entweicht, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure, reducirt die Lösung durch Kochen mit Zink*) im Kohlensäurestrom (Bd. I, S. 287. 3. a.) und bestimmt schliesslich das Eisenoxydul mittelst einer titrirten Lösung von übermangansaurem Kali nach Bd. I, S. 274. 2. a. — Die Schwierigkeit in der Ausführung dieses Verfahrens liegt darin, dass die Entfärbung der Lösung kein Kriterium für die beendigte Reduction abgibt. Man muss daher, wenn man dieselbe beendigt glaubt, ein Tröpfchen auf einem Porzellanteller mit einem Tropfen Rhodankaliumlösung zusammenbringen. Tritt noch deutliche Röthung ein, so ist die Reduction noch nicht beendigt. Die Reaction des Rhodankaliums auf Eisenoxyd ist so empfindlich, dass man ganz schwache Röthungen nicht zu berücksichtigen braucht. — Die Resultate sind natürlich nur dann richtig, wenn bei der Aufschliessung vollständige Zersetzung und Lösung des Eisenoxyds erreicht worden ist.

---

*) In einem auf 210° C. erhitzten Mörser zerstossenes und durch Absieben auf ein gleichförmiges, etwas gröberes Korn gebrachtes Zink eignet sich hierzu weit besser als granulirtes Zink oder Zinkblech (T. M. Brown, Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 98).

2. Gewichtsanalytische Verfahrungsweisen.

Von diesen führe ich die Fuchs'sche*) an, da durch zwei 1857 erschienene Abhandlungen von J. Löwe**) und R. König***) die ungünstigen Angaben widerlegt worden sind, welche andere Chemiker in Betreff dieser Methode gemacht haben. Ich bemerke jedoch, dass das Verfahren durch die maassanalytischen Methoden fast ganz verdrängt worden ist.

a. Gewöhnliches Verfahren (nach Löwe's a. a. O. gegebener Beschreibung).

Man erhitze in einem langhalsigen, etwa 500 CC. fassenden, schief gelegten Glaskolben von besseren Eisenerzen 1 bis 1,5 Gramme, von schlechteren 2 bis 3 Grm. im Zustande feinsten Pulvers mit starker Salzsäure, füge, sobald alles Eisenoxyd gelöst ist, etwas chlorsaures Kali in kleinen Portionen und am besten in Form geschmolzener Stückchen zu, bis die Flüssigkeit deutlich nach Chlor riecht, und setze das Erhitzen fort, bis kein Geruch nach Chlor mehr zu bemerken. Man verdünnt mit Wasser, bis der Kolben halb gefüllt ist, schliesst den Hals mit einem fehlerfreien Kork, in welchen eine 10 Zoll lange, an beiden Seiten offene, nicht zu enge Glasröhre luftdicht eingepasst ist, gibt dem Kolben eine schiefe Lage und erhitzt mindestens $^1/_4$ Stunde lang zu mässigem Kochen, um Gewissheit zu erlangen, dass jede Spur von Chlorgas oder von Luft, die in dem nachgefüllten Wasser wie in dem Raume des halbgefüllten Kolbens war, vollständig ausgetrieben ist.

Während die Lösung unausgesetzt im Kochen bleibt, öffnet man den Kork und senkt einen Streifen blanken, reinen Kupferblechs, welcher an einem dünnen Platindraht befestigt ist, in die Lösung langsam ein. Mit dem zum Verschlusse dienenden Kork hängt man ihn erst im Halse des Kolbens auf, damit er sich vorwärmt, weil sonst leicht die Flüssigkeit emporspritzt. Dann erst öffnet man den Kork wieder und lässt den Kupferstreifen bis auf den Boden des Kolbens horizontal nieder, so dass er von der Flüssigkeit vollständig bedeckt wird, dreht den Kork fest ein, stellt den Kolben wieder schief und trägt Sorge, dass die das Kupferblech überlagernde Eisenlösung nie bei dieser Manipulation aus dem Sieden kommt. Das Kochen muss langsam und nicht zu heftig sein, man setzt es fort, bis die Eisenlösung vollständig reducirt und somit entweder ganz farblos oder wenigstens so unbedeutend grünlich gefärbt ist, dass eine Bestimmung ihres Farbetones unsicher wird. Nach zwei Stunden ist der Zweck in der Regel vollständig erreicht, aber auch ein drei bis vier Stunden lang fortgesetztes Kochen ist ohne allen nachtheiligen Einfluss

*) Journ. f. prakt. Chem. 17. 160.
**) Ebendas. 72. 28.
***) Ebendas. 72. 36.

auf die Richtigkeit des Resultates. Während des Kochens muss das Kupfer immer vollständig von der Lösung bedeckt sein. Da ein Nachgiessen von Wasser ganz unstatthaft ist, so hat man gleich anfangs dafür zu sorgen, dass die Wassermenge genügt.

Der anzuwendende Kupferstreifen wiege etwa 6 Grm. Man stellt ihn aus aus galvanisch ausgefälltem Kupfer dargestelltem Blech und von der Breite und Länge dar, dass er bequem in den Hals des Kolbens geschoben werden und im Bauche desselben horizontal liegen kann. Man scheuert ihn mit Sandpapier blank, wägt ihn dann und verbindet ihn mit dem Platindraht.

Sobald die Reduction des Eisenchlorids beendigt ist, öffnet man den Kork, hebt aus der noch immer kochenden Lösung den Kupferstreifen mittelst des Platindrahtes schnell heraus, senkt ihn in ein mit destillirtem Wasser gefülltes Becherglas, spült ihn mit der Spritzflasche ab, trocknet ihn vollständig zwischen Fliesspapier, trennt ihn von dem Platindraht, wägt und bringt nach dem Schema: $Fe_2Cl_3 + 2Cu = 2FeCl + Cu_2Cl$ für 1 Aeq. gelöstes Kupfer 1 Aeq. Eisen in Rechnung. Der anfängliche Glanz des Kupferstreifens verschwindet während der Operation. Letzterer erscheint nachher matt, aber nicht schwärzlich, wie dies der Fall zu sein pflegt, wenn man sich gewöhnlichen Kupferbleches bedient. — In chemisch reinem Eisenoxyd fand J. Löwe in vier Versuchen 99,7, 99,6, 99,6, 99,6 Proc. Eisenoxyd.

König (a. a. O.) verfährt im Ganzen gleich. Er empfiehlt, den herausgenommenen Kupferstreifen dadurch zu trocknen, dass man ihn erst längere Zeit in heissem Wasser liegen lässt, damit alle in die Poren eingedrungene Salzlösung ausgewaschen werde, dass man sodann durch Eintauchen in absoluten Alkohol das Wasser, und endlich durch Aether den Alkohol entfernt. Ein während des Kochens zu befürchtendes Abstossen kleiner Theile des Bleches vermeidet König in der Weise, dass er dasselbe mit Platindraht umwickelt. Letzterer wirkt federnd, verhindert so das Anstossen des Kupfers an die Glaswände und beschleunigt ausserdem die Reduction. — König erhielt bei verschiedenen Versuchen zwischen 99,5 und 100,5 Proc. schwankende Resultate.

Die geringe Löslichkeit des Kupfers in siedender verdünnter Salzsäure beeinträchtigt somit die Richtigkeit der Resultate nur in einer in die Grenzen zulässiger Versuchsfehler fallenden Weise (J. Löwe *).

b. Modificirtes Verfahren.

Enthalten Eisenerze Titansäure in irgend erheblicher Menge, so lässt sich nach Fuchs das in a. angegebene Verfahren nur in modificirter Weise anwenden. Da dieser Fall verhältnissmässig selten vorkommt, so verweise ich auf die Originalabhandlungen **).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 361. — **) Journ. f. prakt. Chem. 18. 495; — ferner König, Journ. f. prakt. Chem. 72. 38.

Enthält das Eisenerz Arsensäure, so ist die Methode ebenfalls nicht anwendbar, weil sich alsdann das Kupfer mit schwärzlichen Schuppen von Arsenikkupfer überzieht. Man kann in dem Fall die Arsensäure durch Schmelzen des Erzpulvers mit kohlensaurem Natron und Auslaugen entfernen, den Rückstand in Salzsäure lösen und mit dieser Lösung nach a. verfahren.

B. Eisensorten.

I. Roheisen.

§. 255.

Das Roheisen, eines der wichtigsten Producte der Hütten-Industrie, enthält eine ganze Reihe von Elementen, welche dem Eisen in grösserer oder kleinerer Menge beigemengt oder damit verbunden sind. Kennt man auch den Einfluss, welchen die verschiedenen Beimengungen auf die Beschaffenheit des Roheisens ausüben, noch nicht in jeder Hinsicht völlig genau, so ist doch die Thatsache, dass sie darauf bedeutend influiren, ausser allem Zweifel.

Die Analyse des Roheisens ist eine der schwierigeren Aufgaben der analytischen Chemie. Folgende Körper sind es, auf welche Rücksicht genommen werden muss:

Eisen, Kohlenstoff — mit dem Eisen verbundener und Kohlenstoff als Graphit — Stickstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Chrom, Titan, Zink, Mangan, Kobalt, Nickel, Vanadium, Kupfer, Zinn, Arsen, Antimon, Wolfram.

In der Regel werden nur die gesperrt gedruckten Elemente quantitativ bestimmt.

1. Bestimmung des Kohlenstoffs.

a. *Gesammter Kohlenstoff.*

Von den verschiedenen in älterer und neuerer Zeit in Vorschlag gekommenen Methoden, den Gesammtkohlenstoff im Roheisen zu bestimmen, liefern nur diejenigen unter allen Umständen genaue Resultate, bei denen der Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt und als solche gewogen wird, — alle die dagegen müssen von vorn herein als weniger zuverlässig betrachtet werden, welche einen bei einem oder dem anderen Auflösungsprocess erhaltenen kohligen Rückstand wägen, das Unverbrennliche darin bestimmen und den Kohlenstoff aus der Differenz finden lassen, und zwar einfach deshalb, weil das Verbrennliche in diesen Rück-

ständen in der Regel kein reiner Kohlenstoff ist. — Die im Folgenden mitzutheilenden Methoden sind daher fast alle Methoden der ersten Art; sie unterscheiden sich von einander theils dadurch, dass die Verbrennung des Kohlenstoffs entweder mit einem bei geeignetem Auflösen des Eisens gewonnenen, allen Kohlenstoff enthaltenden Rückstand, oder geradezu mit mechanisch zerkleinertem Eisen vorgenommen wird, — theils dadurch, dass die Oxydation des Kohlenstoffs auf trockenem oder auf nassem Wege bewerkstelligt wird. Wir besprechen unter α. die Methoden zur Gewinnung eines allen Kohlenstoff des Roheisens enthaltenden Rückstandes, unter β. die Bestimmung des Kohlenstoffs darin und unter γ. die Bestimmung des Kohlenstoffs durch directe Verbrennung des Eisens.

α. Methoden zur Gewinnung eines allen Kohlenstoff des Roheisens enthaltenden Rückstandes.

aa. Methode von Berzelius*) und ihre Modificationen.

Da beim Auflösen des Roheisens in Salzsäure oder Schwefelsäure der gebundene Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht, so benutzte Berzelius zur Auflösung des Eisens neutrale Metallsalze, namentlich von überschüssiger Salzsäure freie Kupferchloridlösung**) oder auch schwefelsaures Kupferoxyd und Chlornatrium zu gleichen Aequivalenten in Wasser gelöst. Er empfiehlt die Lösungsmittel kalt einwirken zu lassen, bis die Farbe der Flüssigkeit ausweist, dass das Kupfer beinahe ausgefällt ist, dann wird die Kupferchloridlösung erneuert oder krystallisirtes Kupferchlorid zugesetzt. Wird weder in der Kälte noch in gelinder Wärme Kupfer mehr ausgefällt, so lässt man der Sicherheit wegen noch weitere 24 Stunden stehen. Nun fügt man Salzsäure und wenn erforderlich weiteres Kupferchlorid zu bis sich das ausgeschiedene Kupfer gelöst hat, sammelt den kohligen Rückstand in einem Platinschwamm enthaltenden Filtrirrohre und wäscht ihn erst mit Wasser, dann mit Salzsäure, schliesslich wieder mit Wasser.

Diese Methode ist im Laufe der Zeit modificirt worden, namentlich hat es sich als sehr vortheilhaft erwiesen anstatt Kupferchlorids Kupferchlorid-Chlorammonium anzuwenden (Pearse***), Creath†), weil hier-

*) Dessen Lehrbuch der Chemie, übersetzt von Wöhler 10. 118.

**) Nach H. Hahn (Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 210) entwickelt sich beim Auflösen des Eisens in Kupferchlorid in Folge des galvanischen Stromes, der sich bei Berührung des Eisens mit dem ausgeschiedenen Kupfer bildet, etwas — Kohlenwasserstoffe enthaltendes — Wasserstoffgas, wodurch ein Verlust an Kohlenstoff entsteht, — nach Max Buchner (Daselbst 4. 211) aber ist — bei Verwendung wirklich säurefreien Kupferchlorids — die sich entbindende Gasmenge eine so geringe, dass der darin verloren gehende Kohlenstoff unwägbar ist.

***) Eng. and. Min. Journ. New-York 21. 151, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 504.

†) Eng. and Min. Journ. New-York 23. 168, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 504.

durch die Auflösung des Eisens sehr beschleunigt wird; auch wendet man jetzt zum Abfiltriren der Kohle meist Asbestfilter*) an.

Die Kupferchlorid-Chlorammoniumlösung bereitet man durch Auflösen von 340 Grm. krystallisirtem Kupferchlorid und 214 Grm. Chlorammonium in 1850 CC. Wasser.

Man verwende das Roheisen in fein zertheiltem Zustande, in Form von Drehspänen, Bohrspänen oder ganz kleinen Stückchen. Haftet dem Eisen Oel an, herrührend vom Bohrer oder dergleichen, so muss dies zuerst durch Aetherbehandlung entfernt werden. Enthielte das zerkleinerte Eisen sonstige organische Beimengungen, so reinigt man es mit Hülfe eines Magnetes. Von dem in geeigneter Weise gereinigten, fein zertheilten Roheisen übergiesst man dann 2 bis 5 Grm. mit der Lösung des Kupferchlorid-Chlorammoniums und zwar verwendet man auf je 1 Grm. Eisen 20 bis 25 CC. der Kupferlösung. Ist alles Eisen gelöst, so behandelt man den Rückstand, je nachdem man den Kohlenstoff mittelst Chromsäure oder durch Verbrennen bestimmen will, nach einer der folgenden Methoden:

αα. Man filtrirt den ausgeschiedenen Kohlenstoff sammt dem metallischen Kupfer auf einem gewöhnlichen, lose mit Asbest verstopften Trichter ab, zweckmässig unter Verwendung einer Saugpumpe, wäscht — zur Entfernung ausgeschiedenen Kupferchlorürs — erst mit concentrirter Salzsäure, dann mit Wasser oder Alkohol**), bis alle und jede Spur von Salzsäure ausgewaschen ist. Bleibt im Rückstand eine Chlorverbindung zurück, so gibt diese beim Behandeln mit Chromsäure und Schwefelsäure zur Bildung von Chlorochromsäure Veranlassung und die Resultate werden zu hoch. — Der Inhalt des Trichters wird — wenn zum Auswaschen Alkohol angewandt wurde — vollständig getrocknet.

ββ. Man fügt zu dem Inhalte des Gefässes Salzsäure und wenn erforderlich weitere Kupferchlorid-Chlorammoniumlösung, bis sich alles metallische Kupfer gelöst hat, filtrirt alsdann den ausgeschiedenen Kohlenstoff auf einem Asbestfilter*) ab und wäscht denselben erst mit etwas Salzsäure, dann mit Wasser oder Alkohol, bis jede Spur Salzsäure entfernt ist. Dann trocknet man den Inhalt des Trichters in diesem vollkommen bei etwa 100 bis 110° C.

---

*) Dieselben werden zweckmässig in der Art construirt, dass man in einen gewöhnlichen Trichter erst etwas Glaswolle bringt und diese dann mit in Wasser aufgeschlämmtem Asbest übergiesst und auswäscht, bis keine Asbestfäserchen mehr mitgerissen werden. Es bildet sich dann über der Glaswolle eine gut filtrirende Asbestschicht, vergl. hierzu auch Sauer (Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 312). Der zu verwendende Asbest muss im feuchten Luftstrom ausgeglüht werden, um ihn von Fluor zu befreien; vergl. Kraut, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 34.

**) L. Klein (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 76) gibt dem Alkohol den Vorzug, weil dadurch der Kohlenstoff leichter vom Rande des Trichters abgespült werde und sich nach dem Trocknen leichter aus dem Trichter entfernen lasse.

bb. Methode von C. Ullgren*).

Ullgren behandelt das fein zertheilte Roheisen anstatt mit Kupferchlorid oder Kupferchlorid-Chlorammonium bei gelinder Wärme mit einer Auflösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 5 Thln. Wasser, und derselben Methode bedient sich auch Elliot**). Das Lösungsmittel ist leicht zu beschaffen, wirkt aber weit langsamer als Kupferchlorid-Chlorammonium. Soll das ausgeschiedene Kupfer gelöst werden, so muss auch bei dieser Methode der Rückstand mit Kupferchlorid und Salzsäure erhitzt werden.

cc. Methode von Boussingault***).

Man rührt im Achat- oder Glasmörser das genügend fein zertheilte Roheisen mit dem 15fachen Gewichte Quecksilberchlorid und Wasser zu einem dünnen Brei an und zerreibt damit eine halbe Stunde lang. Nach Zusatz von Wasser wird das Ganze in ein Becherglas gebracht und eine Stunde lang auf 80 bis 100° C. erhitzt. Man filtrirt auf einem Asbestfilterchen ab, wäscht den Rückstand mit heissem Wasser aus, trocknet im Luftbade völlig, erhitzt in einem Platinschiffchen in einem Strome trockenen Wasserstoffgases nach und nach zur Rothgluth und verflüchtigt so das der Kohle beigemengte Quecksilberchlorür. Um das Wasserstoffgas ganz frei von Sauerstoff zu erhalten, leitet man es durch eine längere Schicht von Platinschwamm, dann durch Schwefelsäure. In Betreff der weiteren Behandlung siehe unter β. (dritte Methode).

dd. Methode von W. Weyl†).

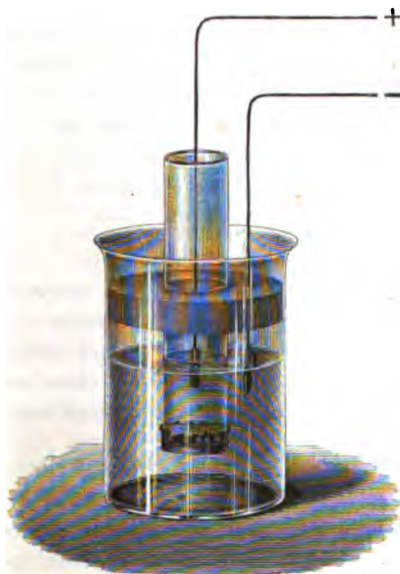
Dieses empfehlenswerthe Verfahren gewährt den grossen Vortheil, dass man nicht genöthigt ist, das Eisen zu zerkleinern, bei welcher Operation es bekanntlich sehr leicht verunreinigt wird. Die Lösung geschieht mit Hülfe eines schwachen galvanischen Stromes unter Anwendung eines Bunsen'schen Elementes, indem man das zu analysirende Eisenstück als positive Elektrode in verdünnte Salzsäure eintauchen lässt. Das Eisen löst sich unter Zurücklassung des Kohlenstoffs, und ohne dass sich von ihm aus Gas entwickelt, als Chlorür auf, während der Wasserstoff von der gegenüberstehenden negativen Elektrode aus entweicht. Bei Anwendung eines starken Stromes würde der Zweck nicht erreicht werden, denn unter dem Einflusse eines solchen wird das Eisen leicht passiv; es entwickelt sich in diesem Falle von ihm aus Chlor, welches oxydirend auf die schon ausgeschiedene Kohle wirkt, auch mit ihr direct eine Verbindung eingeht, welche, analog der Salzsäure, durch den galvanischen Strom sich zerlegt und an dem negativen Pole Kohlen-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 124. 59; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 430.
**) Journ. of the chem. soc. 7. 182.
***) Compt. rend. 66. 873; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 506.
†) Pogg. Ann. 114. 507; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 112 und 250.

stoff abscheidet wie diese Wasserstoff. Man erkennt, dass in beiden Fällen Verlust an Kohlenstoff stattfindet, und zwar im ersten in Form von Kohlenoxyd oder Kohlensäure, im zweiten als Kohlenwasserstoff, der sich aus dem an der negativen Elektrode gleichzeitig ausgeschiedenen Kohlenstoff und Wasserstoff bilden kann.

Man wähle ein Eisenstück von etwa 10 bis 15 Grm., befestige es mittelst einer Pincette mit Platinspitzen, tauche es in die verdünnte Salzsäure nur so weit ein, dass die Berührungsstellen zwischen Pincette und Eisen nicht von der Säure benetzt werden (weil sonst durch die zwischen den Platinspitzen und dem Eisen ausgeschiedene Kohle der ganze Lösungsprocess sehr bald gestört würde), verbinde die Pincette mit dem Draht des positiven Poles, tauche das an dem Draht des negativen Poles befestigte Platinblech ebenfalls in die Säure und regulire die Stärke des Stromes durch gegenseitige Entfernung der Elektroden von einander so, dass nur Eisenchlorür, nie Chlorid entsteht. Die Bildung des letzteren erkennt man sofort an der gelblichen Färbung der von dem Eisenstücke herabsinkenden Fäden von concentrirter Eisenlösung. Das Eisenstück verändert sich im äusseren Ansehen bei dem Lösungsprocesse wenig, indem die Kohle in einer der des Eisenstückes gleichenden Form zurückbleibt. Sobald der eingetauchte Theil des Eisens sich gelöst hat (etwa nach 12 Stunden), unterbricht man die Operation, trennt das ungelöste compacte Eisenstück von der anhängenden Kohle, wägt es nach dem Trocknen zurück und findet so die Menge des aufgelösten Eisens. Die Kohle sammelt man auf einem Asbestfilter.

Fig. 101.



Wendet man dieses Verfahren auf Eisensorten an, bei denen sich der Kohlenstoff nicht, wie bei Spiegeleisen, als fest zusammenhängende Masse, sondern in fein vertheiltem Zustande ausscheidet, so schwärzt sich das die negative Elektrode bildende Platinblech durch sich daselbst absetzende Kohle. Rinmann*) machte diese Beobachtung zuerst bei Behandlung von Bessemerstahl nach der Weyl'schen Methode. Bei solchen Eisensorten muss man daher nach Weyl**) die Methode ein wenig

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 336. — **) Daselbst 4. 157.

modificiren und den in Fig. 101 (s. v. S.) dargestellten Apparat wählen. Derselbe besteht aus einem Becherglase, zur Hälfte gefüllt mit verdünnter Salzsäure. In diese ist ein durch eine geeignete Scheibe gehaltener Glascylinder eingesenkt, welcher unten durch Blase (oder Pergamentpapier) geschlossen und bis auf eine mit der umgebenden Flüssigkeit gleiche Höhe ebenfalls mit verdünnter Salzsäure gefüllt ist. Der Cylinder enthält die positive Elektrode, somit das Eisenstück, der Raum zwischen dem Cylinder und dem Becherglase das als negative Elektrode dienende Platinblech. Im Uebrigen ist das Verfahren dem oben beschriebenen gleich. Auch bei dieser Einrichtung schwärzt sich das Platinblech nach mehreren Stunden; aber der schwarze Absatz löst sich in Salzsäure und ist nicht Kohle sondern Eisen.

ee. Methode von Wöhler *).

Die Wöhler'sche Methode beruht darauf, dass sich beim Erhitzen des Roheisens im Chlorstrome alles Eisen als Chlorid verflüchtigt unter Zurücklassung allen Kohlenstoffs. Sie führt verhältnissmässig rasch zum Ziel und liefert sehr gute Resultate, so dass viele Chemiker dieselbe allen anderen Methoden vorziehen **). Man wägt das Eisen (1 bis 2 Grm.) in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in ein Rohr von schwer schmelzbarem Glase und setzt es bei schwacher Rothglühhitze der Einwirkung von Chlorgas aus, welches dadurch getrocknet ist, dass man es über Bimssteinstücke hat streichen lassen, welche mit concentrirter Schwefelsäure getränkt sind. Man setzt die Behandlung fort, bis sich kein Eisenchlorid mehr bildet. Alle Kohle bleibt in dem Schiffchen zurück. Auf das Trocknen des Chlorgases ist Sorgfalt zu verwenden, denn enthält dasselbe noch geringe Mengen von Feuchtigkeit, so kann durch Bildung von Kohlenwasserstoffen ein Verlust an Kohle eintreten.

ff. Andere Methoden.

Ausser den in aa. bis ee. beschriebenen Methoden sind noch mehrere andere in Vorschlag gekommen, so namentlich die mittelst Broms ***) und die mittelst verdünnter Chromsäure von Weyl †). Sie sind theils weniger empfehlenswerth, theils weniger genau studirt als die oben beschriebenen. Ich unterlasse daher die genauere Beschreibung derselben.

β. Bestimmung des Kohlenstoffs in den in α. erhaltenen Rückständen.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs in den in α. erhaltenen Rückständen geschieht in der Regel durch Ueberführung der Kohle in Kohlen-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 401.

**) Vergl. Max Buchner, Berg- und Hüttenmänn. Zeitung Jahrg. 24, S. 84; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 211; — B. Kerl, ebend.; — E. G. Tosh, Chem. News 1867, Nr. 401 S. 67 u. Nr. 403 S. 94; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 498 u. 8. 401.

***) Vergl. darüber Werther, Journ. f. prakt. Chem. 91. 250; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 211. — †) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 158.

säure, welche gewogen wird, und zwar durch Verbrennen im Sauerstoffstrom (erste Methode) oder durch Oxydation mit Chromsäure (zweite Methode). Boussingault endlich bestimmt den Kohlenstoff durch Verbrennen und Bestimmung aus der Gewichtsabnahme (dritte Methode).

aa. Erste Methode (Verbrennen des Kohlenstoffs und Wägen der Kohlensäure).

Hat man die Herstellung eines allen Kohlenstoff enthaltenden und von Kupfer freien Rückstandes nach cc. oder ee. bewirkt, so befindet sich dieser bereits in einem Schiffchen, wurde derselbe dagegen auf einem Asbestfilter gesammelt nach aa. $\beta\beta$, — dd. oder eventuell auch nach bb., so bringt man ihn sammt dem Asbest in ein Porzellan- oder Platinschiffchen, entfernt am Trichter anhaftende Theilchen der Kohle mit einem feuchten Asbestbäuschchen, bringt dies auch in das Schiffchen und trocknet erforderlichen Falles den Inhalt des Schiffchens gut aus. Man schiebt alsdann das Schiffchen in eine hinten leere, im vorderen Theil mit körnigem Kupferoxyd beschickte Röhre (Bd. II, S. 34) und verfährt überhaupt genau wie es Bd. II, S. 33 bis 35 angegeben. Den Absorptionsapparaten gibt man am besten folgende Einrichtung: Unmittelbar an das Verbrennungsrohr wird eine Röhre angefügt, wie sie Fig. 13, 14 oder 15 auf S. 13 des 2. Bandes darstellt und zwar mit dem Ende *b*. Dieselbe enthält in den beiden Schenkeln Chlorcalcium, in der unteren Biegung aber — zwischen Baumwollpfropfen — Bleihyperoxyd. So vorgerichtet ist die Röhre geeignet nicht allein das Wasser sondern auch schweflige Säure zurückzuhalten, welche sich — im Falle der Rückstand Schwefelmetalle enthält — beim Verbrennen desselben entwickelt. Vor dem Gebrauche leitet man durch die Röhre erst trockene Kohlensäure, dann andauernd trockene Luft, bis jede Spur freier Kohlensäure aus der Röhre entfernt ist. Das Ausgangsende *g* derselben verbindet man mit zwei gewogenen, mit Natronkalk und etwas Chlorcalcium gefüllten U-förmigen Röhren (Bd. II, S. 45), die letzte derselben mit einem ähnlichen, nicht gewogenen, im Ausgangsschenkel Natronkalk, im anderen Chlorcalcium enthaltenden Schutzrohre und dieses mit einer rechtwinkelig gebogenen Glasröhre, welche einige Centimeter in Wasser taucht, damit man den Gang der Operation gut beobachten kann. In Betreff der Erhitzung ist zu bemerken, dass der mit Eisen chemisch verbunden gewesene Kohlenstoff leicht verbrennt, während zur Verbrennung des Graphites ein längeres und stärkeres Erhitzen in Sauerstoff erforderlich ist. Da aber auch durch ein solches vollständige Verbrennung nicht immer erreicht wird, so muss man den im Schiffchen bleibenden Rückstand sorgfältigst untersuchen, ob er auch ganz frei von Graphit ist. Im Grossen und Ganzen ist daher bei an Graphit reichen Rückständen die Oxydation mit Chromsäure vorzuziehen.

Wendet man die Verbrennungsmethode auf beim Auflösen von Eisen mittelst Kupfervitriols erhaltene, aus kohlenstoffhaltigem Rückstand und

ausgeschiedenem Kupfer bestehende Substanz an, so mengt man diese mit Kupferoxyd (auf den Rückstand von 1 Grm. Eisen 50 Grm. Kupferoxyd) und leitet die Verbrennung nach Bd. II, S. 36 b. Für Graphit enthaltende Rückstände kann ich diese Methode jedoch nicht empfehlen, weil man sich von der vollständigen Verbrennung des Graphits nicht überzeugen kann. In Betreff einer modificirten gasvolumetrischen Methode der Bestimmung des Kohlenstoffes bei diesem Verfahren, vergl. Parry (Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 225).

bb. Zweite Methode (Oxydation mit Chromsäure).

Die von den Gebrüdern Rogers und später von Brunner*) empfohlene Methode den Kohlenstoff durch Oxydation mit saurem chromsaurem Kali und Schwefelsäure, also auf nassem Wege, in Kohlensäure überzuführen, ist zuerst von Ullgren, in modificirter Weise, unter Ersatz des chromsauren Kalis durch Chromsäure, zur Bestimmung des Kohlenstoffs in den den Kohlenstoff enthaltenden Eisenrückständen angewandt worden. Sie liefert — auch bei an Graphit reichen Rückständen — vollständige Oxydation des Kohlenstoffs und ist daher, wie überhaupt, so namentlich bei aus grauem Roheisen erhaltenen Rückständen sehr zu empfehlen.

Ich beschreibe erst die von Ullgren empfohlene Methode**), und zwar der Zweckmässigkeit halber unter Wiederholung des Auflösungsverfahrens (vergl. Bd. II, S. 416), dann die Modificationen desselben.

Man behandelt etwa 2 Grm. Roheisen in Gestalt von Bohrspänen, wenn es grau ist, oder von grobem Pulver, wenn es weiss ist, in einem kleinen Becherglase bei gelinder Wärme und unter Umrühren mit einer Lösung von 10 Grm. Kupfervitriol in 50 Grm. Wasser. Sobald das Eisen aufgelöst ist, lässt man absitzen und giesst die klare Lösung ab, ohne dass Kohle folgt; den Rest, sowohl den flüssigen, als den festen, giesst man in den Kolben *a* (Fig. 102), das Hängengebliebene wird in diesen abgespritzt, doch mit der geringsten Wassermenge, so dass die Flüssigkeit 25 CC. nicht übersteigt. In den Kolben giesst man jetzt 40 CC. (oder verhältnissmässig etwas mehr, falls man mehr Waschwasser anwenden musste) concentrirte Schwefelsäure. Nachdem die Mischung erkaltet ist, setzt man 8 Grm. Chromsäure***) hinzu und verbindet den Kolben mit dem zum Auffangen der Kohlensäure bestimmten Apparate. Die

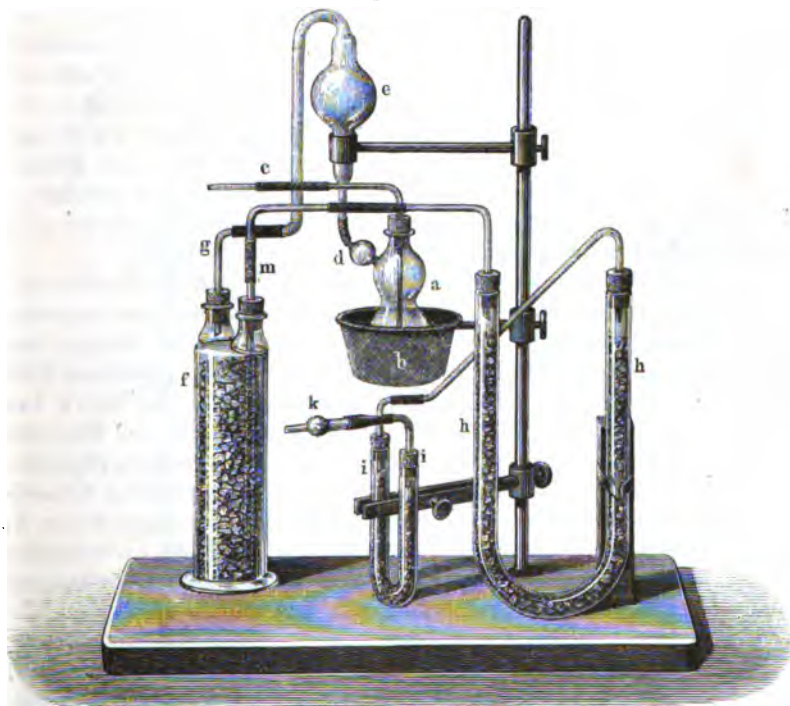
*) Pogg. Ann. 95. 379; — Jahresber. von Liebig und Kopp 1855. 773.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 124. 59; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 430.

***) Ullgren wählte aus dem Grunde Chromsäure, Schwefelsäure und Wasser statt der von den Gebrüdern Rogers und später von Brunner empfohlenen Mischung von saurem chromsaurem Kali und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, weil man hierdurch die lästige, die Oxydation beeinträchtigende und die Erkennung ihrer Beendigung hindernde Bildung von wasserfreiem schwefelsaurem Chromoxydkali umgeht, welches sich bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als grünes schlammiges Pulver absetzt und in Wasser, Säuren und Alkalien fast unlöslich ist.

Kohlensäure, aus der Oxydation des Kohlenstoffs durch die Chromsäure hervorgehend, entspricht der Gesammtmenge des Kohlenstoffs. Der Apparat ist in Fig. 102 dargestellt. Der Kochkolben *a* fasst 150 CC., er steht in dem Drahtkorbe *b*; *c* ist während der Operation durch einen eingeschobenen Glasstab geschlossen, beim Durchsaugen wird derselbe mit einem Kalirohr vertauscht. *e* ist mit dem oben an der Seite des Kolbens angelötheten, in der Mitte kugelig aufgeblasenen Rohre *d* verbunden, es dient zum Condensiren des grössten Theiles des Wasserdampfes, seine Kugel muss 70 bis 80 CC. fassen. Der Cylinder *f* fasst $^1/_4$ Liter

Fig. 102.



und enthält mit Schwefelsäure benetzten und damit bis zum Entweichen allen Chlorwasserstoffs und Fluorwasserstoffs (aus dem Silicate beigemengten Chlorüren und Fluorüren stammend) erhitzten Bimsstein. Die in den Cylinder führende Röhre *g* mündet dicht unter dem Stopfen, die ausführende *m* dagegen reicht fast bis auf den Boden. *h* enthält Chlorcalcium und ist 0,6 Meter lang, *i* ist die gewogene, zum grössten Theil mit Kali-Bimsstein*), am Ende mit Chlorcalcium gefüllte Absorptions-

*) Der kalihaltige Bimsstein (Kalibimsstein) wird erhalten, indem man 1 Thl. Kalihydrat in 3 bis 4 Thln. Wasser auflöst, die Lösung in einem eisernen Gefässe erwärmt und unter fortwährendem Erhitzen (etwas über 100° C.) so viel zu kleinen

röhre. Sie ist während der Operation mit einem kleinen schützenden Kalirohr *k* verbunden.

Nachdem Alles vorgerichtet, erhitzt man den Kochkolben allmählich, bis sich eine so lebhafte Gasentwickelung einstellt, dass die Masse überzusteigen droht. Man erhält nun die Temperatur auf demselben Punkte, so lange die Gasentwickelung gleich lebhaft fortfährt; sobald sie aber abnimmt, erhöht man die Temperatur wieder, so dass im Kühlrohre *e* weisse Dämpfe aufzusteigen beginnen, worauf man bei so regulirtem Wärmegrade die Auflösung fortsetzt, bis die Gasentwickelung nur noch schwach ist. Nun verbindet man *k* mit einem Aspirator und öffnet dessen Hahn ein wenig, ehe man *c* (welches zuvor in dem Stopfen heruntergedreht wird, so dass es in die Flüssigkeit eintaucht) mit dem Kalirohre verbindet. Darauf wird der Hahn des Aspirators etwas mehr geöffnet. Nachdem 5 bis 6 Liter Wasser ausgeflossen sind, und zwar in der Schnelligkeit, dass in der Secunde etwa zwei Luftblasen durch die Flüssigkeit in *a* dringen, ist alle Kohlensäure zum Absorptionsrohre geführt. Nach dem Erkalten wägt man dasselbe, schaltet es aber der Sicherheit halber nochmals an seinen Platz, saugt neuerdings Luft durch und beobachtet, ob keine Gewichtszunahme mehr stattfindet.

Anstatt den bei der Ullgren'schen Auflösungsmethode erhaltenen, aus dem den Kohlenstoff enthaltenden Eisenrückstand und aus ausgeschiedenem Kupfer bestehenden Rückstand in den Kolben *a* zu bringen, kann man natürlich auch jeden anderen der in α., aa. bis ee. erhaltenen Rückstände in gleicher Weise behandeln. Bei den von Kupfer freien kann man alsdann etwas weniger Chromsäure verwenden, auf den Rückstand von je 1 Grm. Eisen etwa 3 Grm. Chromsäure. Als Zersetzungsflüssigkeit empfiehlt sich eine Mischung von 2 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser. Anstatt des von Ullgren angegebenen Apparates lassen sich natürlich auch andere anwenden. Classen*) empfiehlt hierzu den von ihm construirten Apparat zur Kohlensäurebestimmung und Klein**) erhielt mit demselben sehr gute Resultate.

Fig. 103 stellt den Apparat dar.

Das Charakteristische desselben ist die Kühlvorrichtung, welche ihrem Zwecke gut entspricht. Sie besteht aus dem 2,7 bis 3 Centimeter weiten Rohre *b*, an dessen oberem Ende eine Röhre von 1,5 Centimeter und an dessen unterem Ende eine solche von 6 bis 7 Millimeter Durchmesser angeschmolzen ist. Diese Röhre wird von einem etwas weiteren Rohre (als solches kann der Glascylinder eines Argand'schen Brenners

---

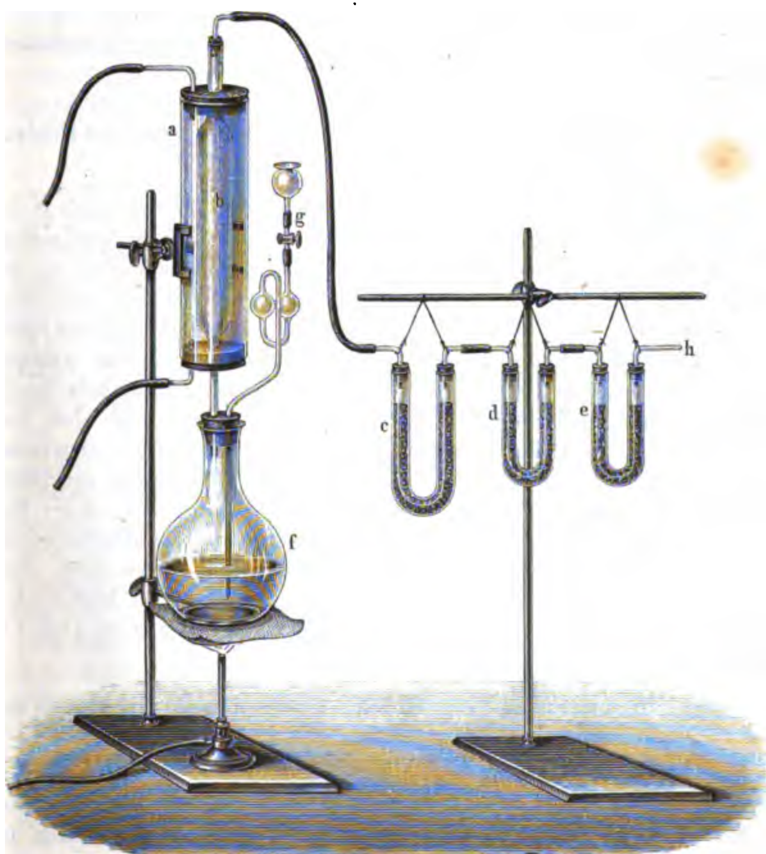
Körnern gestossenen Bimsstein einrührt, dass das Gemenge eine beinahe trockne Masse bildet. Man füllt dieselbe noch heiss in ein Glas mit eingeschliffenem Stopfen und schüttelt sie darin um, bis sie soweit erkaltet ist, dass die Körner nicht mehr an einander kleben bleiben. Die Kohlensäure wird von dem Kalibimsstein sehr schnell und vollständig (nach Ullgren rascher als von Natronkalk) absorbirt.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 288.

**) Daselbst 18. 76.

von 23 Centimeter Höhe und 4,5 Centimeter Weite dienen) umgeben, durch welche man einen Strom kalten Wassers führt. Der Kühlapparat condensirt die aus dem 200 CC. fassenden Kochkolben *f* aufsteigenden Dämpfe so vollständig, dass zum Trocknen der Kohlensäure die U-förmige Röhre *c* genügt. Dieselbe enthält Glasperlen. Man übergiesst diese mit soviel reiner concentrirter Schwefelsäure, dass die untere Biegung der Röhre durch Schwefelsäure gesperrt ist und man somit den Gang der Operation zu beobachten vermag, — *d* und *e* sind die zu wägenden

Fig. 103.



Natronkalkröhren (Bd. II, S. 45). Die Schwefelsäure in *c* braucht erst nach einer Reihe von Versuchen erneuert zu werden.

Nachdem der den Kohlenstoff enthaltende Rückstand, die erforderliche Chromsäure und etwa 50 CC. der oben genannten Mischung von Schwefelsäure und Wasser, in den Kolben *f* gebracht sind, bringt man *g* mit einem

Natronkalkrohr, die Röhre *h* aber mit einem Aspirator in Verbindung, lässt einen langsamen, ganz regelmässigen Luftstrom durch den Apparat ziehen (um Verstopfung der Trichterröhre zu verhindern), beginnt dann mit dem Erhitzen, steigert dies ganz allmählich, kocht schliesslich den Inhalt des Kolbens etwa eine viertel Stunde lang und wägt schliesslich *d* und *e*, wenn dieselben wieder ganz kalt geworden sind.

Anstatt des Classen'schen Apparates kann mit bestem Erfolge auch der Bd. II, S. 309 abgebildete Apparat angewendet werden, natürlich unter Weglassung der Röhren *i* und *k*. Derselbe ist insofern richtiger construirt, als der Ullgren'sche oder Classen'sche Apparat, als bei ihm in die Natronkalkröhren chlorcalciumtrockne Luft ein- und austritt, während bei jenen schwefelsäuretrockne Luft eintritt, aber chlorcalciumtrockne den Apparat verlässt; vergl. Bd. I, S. 72.

cc. Dritte Methode (Verbrennung und Bestimmung des Kohlenstoffs aus dem Gewichtsverlust).

Diese Methode wendet Boussingault an, um in dem nach *α*. cc. (Bd. II, S. 416) erhaltenen Rückstand den Kohlenstoff zu bestimmen. Man wägt das von Quecksilberchlorür befreite, im Wasserstoffstrome erkaltete Schiffchen, verbrennt die Kohle, wägt den Rückstand nach dem Glühen und Erkalten im Wasserstoffstrom und bringt die Gewichtsdifferenz als Kohlenstoff in Rechnung. Stammt die Kohle aus weissem Roheisen (aus Stabeisen oder Stahl), so ist sie schwarz, voluminös, leicht entzündlich und verbrennt wie Zündschwamm, stammt sie aber von grauem Roheisen, enthält sie somit Graphit, so bedarf sie andauernder Erhitzung im Sauerstoffstrome, auch muss dann der Rückstand sorgfältig untersucht werden, ob er auch sicher ganz frei von Graphit ist. — Der Umstand, dass das Verbrennliche in dem Rückstande nicht absolut reiner Kohlenstoff ist, sondern auch etwas Wasserstoff enthält, veranlasst, dass man den Kohlenstoff bei dieser Bestimmungsweise etwas zu hoch findet. Der Fehler ist aber nach den Untersuchungen Boussingault's*) gering.

γ. Bestimmung des Kohlenstoffs durch directe Verbrennung des Eisens, nach Regnault.

Soll der Kohlenstoff im Roheisen etc. unmittelbar verbrannt werden, so muss man letzteres zuvor aufs Feinste pulvern. Es geschieht dies bei harten Sorten durch Zerschlagen auf dem Amboss, Zerstossen im Stahlmörser (Bd. I, S. 48, Fig. 25) und Sieben durch ein Blechsiebchen mit ganz feinen Löchern; bei weichen Eisensorten durch Feilen mit einer sehr gut gehärteten Feile. Lässt sich ein Eisen auf eine oder die andere Art nicht ganz fein pulvern, so ist die Methode *γ*. nicht anwendbar.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 114.

Regnault, welcher die directe Verbrennung des kohlehaltigen Eisens zuerst anwandte, und Bromeis*) wenden zum Verbrennen ein Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit chlorsaurem Kali an, — Kudernatsch**), welcher dabei geringe Chlorentwickelung wahrnahm, zieht reines Kupferoxyd vor, — H. Rose empfiehlt Mengen mit Kupferoxyd und Glühen im Sauerstoffstrom (Bd. II, S. 36 b.), — Wöhler wendet die Methode Bd. II, S. 33 a. (Verbrennen des im Schiffchen liegenden Roheisens im Sauerstoffstrom) an, — Mayer empfiehlt die Anwendung des mit saurem chromsaurem Kali gemengten chromsauren Bleioxyds (§. 176). Obgleich die Wasserbestimmung wegfällt, bringe man zur Aufnahme etwaiger Feuchtigkeit doch ein Chlorcalciumrohr zwischen das Verbrennungsrohr und den Kaliapparat.

Die Methode ist wenig im Gebrauch und liefert leicht zu niedrige Resultate, vergl. Tosh.***) und Parry †).

b. *Bestimmung des Graphits.*

α. Man behandelt eine neue Portion Roheisen mit mässig concentrirter Chlorwasserstoffsäure in gelinder Wärme, bis keine Gasentwickelung mehr wahrnehmbar ist, filtrirt die Lösung durch im feuchten Luftstrom ausgeglühten Asbest, wäscht das Ungelöste erst mit kochendem Wasser, dann mit Kalilauge, mit Alkohol und zuletzt mit Aether aus (Max Buchner††), trocknet und führt den Graphit, am besten durch Oxydation mit Chromsäure (Bd. II, S. 420), in Kohlensäure über. Ein directes Wägen ist nicht zu empfehlen, da der Graphit meist nicht rein ist.

β. Boussingault†††) erhitzt, um den Graphit neben dem chemisch gebundenen Kohlenstoff zu bestimmen, den nach Bd. II, S. 416 durch Behandeln des Eisens mit Quecksilberchlorid erhaltenen Rückstand zunächst an der Luft bei einer dunkle Rothgluth nicht erreichenden Temperatur. Der chemisch gebunden gewesene Kohlenstoff verbrennt hierbei, während der Graphit unverändert bleibt. Man verbrennt letzteren dann im Sauerstoffstrom. Da Boussingault die chemisch gebunden gewesene Kohle wie den Graphit aus der Gewichtsabnahme bestimmt, so muss der der Hauptsache nach aus Kieselsäure bestehende Rückstand nach jeder Verbrennung in reinem Wasserstoffgas erhitzt werden, um etwaige Antheile von Eisen in denselben Zustand zurückzuführen, in welchem sie in dem gewogenen kohlehaltigen Gemenge vorhanden waren. Die Graphitbestimmung kann bei diesem Verfahren leicht etwas zu

---

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 43. 242.

**) Journ. f. prakt. Chem. 40. 499.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 498.

†) Daselbst 12. 225.

††) Journ. f. prakt. Chem. 72. 364.

†††) Annal. de chim et des phys. [IV] Bd. 19, S. 78 u. Bd. 20, S. 243, auch Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 112.

niedrig und die des gebundenen Kohlenstoffs etwas zu hoch ausfallen, weil beim gelinden Glühen in Luft fein zertheilter Graphit nicht ganz unverbrennlich ist.

c. *Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffs.*

α. Zieht man den in b. *α.* erhaltenen Graphit von dem nach a. bestimmten Gesammtkohlenstoff ab, so ergibt sich der gebundene Kohlenstoff.

β. Die Boussingault'sche Methode, den gebundenen Kohlenstoff zu bestimmen, ergibt sich aus b. *β.*

γ. Enthalten Roheisensorten so wenig chemisch gebundenen Kohlenstoff, dass die Bestimmung aus der Differenz (*α.*) keine genügend genaue Resultate gibt, so muss man den chemisch gebundenen Kohlenstoff direct zu bestimmen suchen. Die von mir*) zu diesem Zwecke ermittelte Methode besteht darin, dass man das Eisen in verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen löst, das Gemenge von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen gemischt mit Luft über glühendes Kupferoxyd leitet, die erzeugte Kohlensäure nach dem Trocknen in einem Natronkalkrohr auffängt und aus der Gewichtszunahme desselben den Kohlenstoff berechnet.

Das zum Auflösen bestimmte Eisen (1 bis 1,5 Grm.) bringt man in das Kölbchen *a* des in Bd. II, S. 309 abgebildeten Apparates. Die aus dem kleinen Kühlapparate *b* austretende Glasröhre verbindet man mit einer abwärts führenden rechtwinklig gebogenen Glasröhre mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch in der Art, dass die beiden abgeschliffenen Enden der Glasröhren dicht an einander schliessen. Der horizontale Theil der abwärts führenden Glasröhre wird alsdann mittelst eines Kork- oder Kautschukstopfens mit dem hinteren Theil einer in einem geeigneten Röhrenofen liegenden Verbrennungsröhre verbunden. Diese sei etwa 30 cm lang. Sie wird in dem der Entwickelungsflasche zugewandten Theil (etwa 15 cm lang) mit in feuchter, dann in trockner Luft ausgeglühtem Asbest und zwar ohne sichtbare Zwischenräume gefüllt, dann folgt grobkörniges Kupferoxyd und zuletzt ein kurzer Asbestpfropf. Das der Entwickelungsflasche abgewandte Ende der Verbrennungsröhre ist mit einer genügend grossen Chlorcalciumröhre und diese mit einer leichten, genau gewogenen, mit körnigem Natronkalk und am Ausgangsende mit Chlorcalcium gefüllten kleinen U-förmigen Röhre verbunden. Auf diese folgt ein U-förmiges Schutzrohr, dessen dem Natronkalkrohr zugewandter Schenkel mit Chlorcalcium gefüllt ist, während der andere Natronkalk enthält; schliesslich folgt ein Aspirator. Nachdem man das Verbrennungsrohr im Strome kohlensäurefreier Luft ausgeglüht und sich wie vom Schliessen des Apparates, so auch davon überzeugt hat, dass beim Ausglühen des Verbrennungsrohres im Strome kohlensäurefreier Luft das Gewicht des gewogenen Natronkalkrohres nicht zunimmt, ersetzt man *v*

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 73.

(Fig. 97 auf S. 309 des Bandes II), welches zuerst mit dem Schlauchstück über *s* verbunden war, durch das kleine Trichterrohr und veranlasst durch geeignetes Saugen mittelst des Aspirators, dass eine zur Auflösung geeignete Menge einer verdünnten Schwefelsäure (1 Thl. HO, SO_3 und 5 Thle. Wasser), welche nach und nach in das Trichterrohr einzugiessen ist, in das Entwickelungsfläschchen *a* gelangt; dann ersetzt man das Trichterrohr wieder durch *v* und stellt durch richtiges Oeffnen des Quetschhahnes *s* und des Aspiratorhahnes einen langsamen Luftstrom her, der während des ganzen Versuches unterhalten wird. Das Verbrennungsrohr ist mittlerweile in seiner mit Kupferoxyd gefüllten Hälfte in gelindem Glühen geblieben und wird in diesem während des ganzen Versuches erhalten. Man erhitzt jetzt das Entwickelungsfläschchen auf einer heissen Eisenplatte, so dass die Auflösung in guten Gang kommt. Die Operation verläuft vollkommen ruhig, in $1^1/_2$ bis 2 Stunden ist sie fertig. Gegen Ende erhitzt man den Inhalt des Kochfläschchens zum Sieden. Bei graphitarmem Eisen setzt man zweckmässig eine sehr geringe Menge Platinschwamm zu, um die Auflösung zu befördern. Sobald sich Wasserstoff nicht mehr entwickelt, erhitzt man auch den die Asbestfüllung enthaltenden Theil des Verbrennungsrohres, damit etwa hier condensirte und noch nicht wieder verflüchtigte Kohlenwasserstoffspuren zur Verbrennung gelangen. Schliesslich lässt man im langsamen Luftstrome erkalten, bestimmt die Gewichtszunahme des Natronkalkrohres und berechnet daraus die Menge des in Form von Kohlenwasserstoffen entwichenen Kohlenstoffs.

Selbstverständlich kann diese Operation nur dann zur Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffes dienen, wenn man dessen gewiss ist, dass dieser sich vollständig in Form von Kohlenwasserstoffen verflüchtigt. Bei vielen Arten von Roheisen ist dies der Fall, bei manchen aber bleiben Kohlenwasserstoffe beim Graphit zurück*). Ob dies der Fall, erfährt man leicht, wenn man beachtet, ob der im Entwickelungsfläschchen gebliebene Rückstand, nach vollendetem Auswaschen mit siedendem Wasser, an Kalilauge, Alkohol oder Aether Kohlenstoffverbindungen abgibt, d. h. ob sich die Lösungsmittel färben, und ob der zum Waschen benutzte Alkohol und Aether, sofern man zuvor die Lauge wieder durch Wasser verdrängt hat, beim Verdunsten Rückstände von organischen Materien hinterlassen oder nicht.

δ. Für praktische Zwecke verzichtet man öfters auf eine genaue Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffs und ersetzt sie durch eine colorimetrische Schätzung. Diese von Eggertz**) herrührende Methode beruht auf dem Umstande, dass Roheisen sich in Salpetersäure zu einer Flüssigkeit löst, welche um so dunkler braun ist, je mehr ge-

*) Vergl. Max Buchner, Journ. f. prakt. Chem. 72. 365.
**) Chem. News 1863, Nr. 182, S. 254; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 434.

bundener Kohlenstoff vorhanden. In Betreff dieser Methode vergleiche auch Gruner*), Britton**), Hermann***), Creath†) und Morrell††).

2. Bestimmung des Schwefels.

a. Methode, bei der der grösste Theil des Schwefels in Schwefelwasserstoff übergeführt wird.

Diese von mir herrührende, zuerst von Lippert†††) mitgetheilte, später von mir§) verbesserte und von einem meiner Assistenten, Herrn J. Moffat Johnston, vereinfachte Methode führt man am besten mit Hülfe des in Fig. 104 dargestellten Apparates aus.

a ist die etwa 300 bis 400 CC. fassende Kochflasche, in welcher die Lösung des Eisens vorgenommen wird, *b* eine kleinere, welche die zur Lösung bestimmte reine Salzsäure enthält, *c* führt zu einem kleinen, aufwärts gerichteten gläsernen Kühlapparat mit nicht zu enger Kühlröhre. Die Ausgangsröhre desselben ist mit einer U-förmigen Kugelröhre, diese mit einer gewöhnlichen U-förmigen Röhre verbunden (vergl. Fig. 96 in Bd. I, S. 476) und aus letzterer führt ein Schlauch sammt Glasröhre ins Freie oder in eine Natronlauge enthaltende Flasche. Der Schlauch *d* steht mit einem Wasserstoffapparat in Verbindung. Zur Reinigung leitet man den Wasserstoff durch Kalilauge, durch eine Lösung von übermangansaurem Kali und zuletzt durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge. Die U-förmigen

Fig. 104.



*) Berg- und Hüttenmänn. Zeit. 1869. 52; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 245.
**) Chem. News Bd. 22, p. 101; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 245.
***) Journ. of the chem. soc. [II] 8. 375; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 246.
†) Eng. and Min. Journ. New-York 23. 168; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 504.
††) Amer. Chemist 5. 365; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 505.
†††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 46.
§) Daselbst 13. 37.

Röhren füllt man in ihrem unteren Theil mit einer Auflösung von Brom in Salzsäure.

Nachdem man das zerkleinerte Eisen (etwa 10 Grm.) in *a* gebracht und etwas Wasser zugefügt hat, leitet man Wasserstoff durch den Apparat, bis derselbe damit gefüllt ist, dreht dann die gefettete Röhre *e* (welche bisher in die in *b* enthaltene Flüssigkeit nicht eintauchte) in dem Kautschukstopfen etwas herunter, bis sie in die Salzsäure reicht. Durch den Druck des Wasserstoffgases gelangt jetzt eine gewisse Menge Salzsäure nach *a* und die Auflösung des Eisens beginnt. Man schliesst jetzt den Quetschhahn *f* und unterstützt die Einwirkung der Säure auf das Eisen durch gelindes Erwärmen. Sobald die Gasentwickelung schwächer wird, drückt man auf die vorher beschriebene Art eine neue Menge Salzsäure aus *b* nach *a* etc. Ist die Auflösung beendigt, so dreht man *e* etwas im Stopfen in die Höhe und leitet durch die fast zum Sieden erhitzte Flüssigkeit in *a* Wasserstoff, um allen Schwefelwasserstoff aus *a* auszutreiben.

Hat man Sorge getragen, dass das Brom in genügender Menge vorhanden war, so scheidet sich in den U-förmigen Röhren kein Schwefel aus und die Oxydation des Schwefels ist somit sofort eine vollständige. Nach beendigter Operation verdampft man die salzsaure Bromlösung im Wasserbade, bis fast alle Salzsäure entwichen ist, verdünnt den Rückstand mit Wasser und fällt die erhaltene Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Da in dem unlöslichen Rückstande, welcher beim Auflösen des Eisens geblieben ist, auch noch Schwefelverbindungen enthalten sein können, filtrirt man denselben ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn, schmelzt ihn mit kohlensaurem Natron und Salpeter über der Weingeistlampe, nimmt mit Wasser auf, filtrirt, säuert die Wasserlösung mit Salzsäure an, verdampft auf dem Wasserbade, setzt einige Tropfen Salzsäure und Wasser zu, filtrirt und fügt zur Lösung etwas Chlorbaryum. Erhält man einen Niederschlag, so filtrirt man den oben und den hier erhaltenen schwefelsauren Baryt auf demselben Filterchen ab, trocknet, glüht und wägt ihn.

Die erste Bedingung bei dieser Bestimmung ist, dass die verwendeten Reagentien: Bromsalzsäure, kohlensaures Natron, Salpeter und Salzsäure, keine Schwefelsäure enthalten. Ist man dessen nicht ganz sicher, so muss man mit gemessenen und gewogenen Mengen arbeiten und den geringen Schwefelsäuregehalt derselben in Abzug bringen.

Anstatt durch Bromsalzsäure kann man auch das Schwefelwasserstoff enthaltende Wasserstoffgas durch eine Auflösung von Bleioxyd in Kalilauge leiten. Man filtrirt dann das ausgeschiedene Schwefelblei ab, trocknet es, oxydirt es mit rauchender Salpetersäure, verdampft deren Ueberschuss, schmelzt das Zurückbleibende sammt dem in Salzsäure unlöslichen Rückstande mit kohlensaurem Natron und Salpeter, weicht mit Wasser auf, leitet Kohlensäure ein, um gelöste Bleispuren zu fällen, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, verdampft im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure und Wasser auf, filtrirt und fällt mit Chlorbaryum.

Dass man den Schwefelwasserstoff auch noch auf andere Weise in Schwefelsäure überführen kann, versteht sich leicht, so wendet Hamilton*) Kalilauge und Chlor, Drown**) eine Lösung von übermangansaurem Kali an. Beide führen schliesslich den Schwefel in schwefelsauren Baryt über. Elliot***) fängt in Natronlauge auf und bestimmt das erzeugte Schwefelkalium jodometrisch (§. 148), M. Koppmayer†) schlägt eine Lösung von Jod in Jodkalium vor und bestimmt den Jodrest. Dass die letztere Methode falsche Resultate gibt, weil auch die Kohlenwasserstoffe auf Jod wirken, hat Hibsch††) nachgewiesen, und derselbe Einwurf kann offenbar auch der Elliot'schen Methode gemacht werden.

b. Methoden, bei denen das Eisen in der Art aufgelöst wird, dass aller Schwefel im ungelösten Rückstande bleibt.

α. Nach Gintl†††). Man übergiesst 5 bis 10 Grm. des mässig fein vertheilten Roheisens in einem geräumigen Glaskolben mit etwa der 20fachen Menge einer mässig concentrirten, vom Säureüberschuss möglichst befreiten Auflösung von Eisenchlorid und digerirt bei geneigter Stellung des Kolbens 8 bis 10 Stunden hindurch unter mässigem Erwärmen (25 bis 30° C.).

Die Hauptmenge des Eisens löst sich hierbei unter schwacher Wasserstoffentwickelung als Chlorür. Man verdünnt, filtrirt den Rückstand, der neben geringen Mengen noch ungelösten Eisens Kohlenstoff, Graphit, allen Schwefel, Phosphor und fast alles Silicium enthält, ab, wäscht ihn rasch aus, trocknet ihn, bringt ihn sammt dem Filter in einen Porzellantiegel, dessen Boden mit einer Schicht eines Gemenges von 3 Thln. salpetersaurem Kali und 1 Thl. Aetzkali (welche beide selbstverständlich schwefelsäurefrei sein müssen) bedeckt ist, und überschichtet mit demselben Gemenge. Der Tiegel wird über einer Weingeistlampe anfangs mässig, allmählich stärker erhitzt. Nach vollendeter Oxydation weicht man die erkaltete Schmelze mit Wasser auf, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum etc. Die von Gintl mitgetheilten Beleganalysen weichen in ihren Resultaten von denen, welche nach der ersten Methode (a) erhalten wurden, nicht erheblich ab. Auch E. Richters§) und J. E. Hibsch§§) erhielten nach beiden Methoden ziemlich übereinstimmende Resultate.

---

*) Chem. News 21. 147; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 508.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 343.
***) Chem. News 23. 61; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 105.
†) Dingl. pol. Journ. 210. 184.
††) Dingl. pol. Journ. 225. 611; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 625.
†††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 428.
§) Dingl. pol. Journ. 197. 168; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 370.
§§) Dingl. pol. Journ. 225. 61; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 625.

β. Meineke*) wendet ein dem Gintl'schen Verfahren ähnliches an, ersetzt aber, um der lästigen Ausscheidung basischer Eisensalze vorzubeugen, die Eisenchloridlösung durch eine saure Lösung von Kupferchlorid, deren Einwirkung man durch gelinde Wärme unterstützen kann. Man löst schliesslich das ausgeschiedene Kupfer unter Zusatz von Chlornatrium in Kupferchlorid, filtrirt und bestimmt in dem erst mit heisser Chlornatriumlösung, dann mit Wasser ausgewaschenen Rückstand den Schwefel. Meineke oxydirt denselben auf nassem Wege mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali (Bd. I, S. 512), selbstredend kann man den Rückstand aber auch mit kohlensaurem Natron und Salpeter schmelzen (Bd. I, S. 506).

c. Methoden, bei denen durch oxydirende Lösungsmittel das Eisen sammt dem Schwefel gelöst und die Schwefelsäure aus dieser Lösung durch Chlorbaryum gefällt wird.

Alle Methoden dieser Art, mag nun das Eisen durch Königswasser oder Brom gelöst oder auf trocknem Wege durch Chlor in Eisenchlorid übergeführt werden (Hibsch a. a. O.), sind nicht zu empfehlen, weil beim Ausfällen der Schwefelsäure aus den Eisenchlorid oder Eisenbromid enthaltenden Lösungen etwas schwefelsaurer Baryt gelöst bleibt und andererseits der erhaltene schwefelsaure Baryt eisenhaltig ist**).

3. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Stickstoff kommt, abgesehen von dem gasförmig eingeschlossenen (Fr. C. G. Müller***), im Roheisen (Stahl und Stabeisen), wie sich aus den Versuchen von Bouis, von Boussingault, von Fremy und von Ullgren ergibt†), in zweierlei Zuständen vor. Ein Theil bildet, wenn das Eisen in Salzsäure gelöst wird, unter der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs Ammoniak, ein anderer bleibt in dem in Salzsäure unlöslichen kohligen Rückstande. Die Methoden, welche ich nachstehend zur Bestimmung des Stickstoffes in jenem und diesem Zustande mittheile, entnehme ich den Abhandlungen von Ullgren††), den neuesten, welche über diesen Gegenstand erschienen sind, zumal darin auf verschiedene wichtige Punkte aufmerksam gemacht ist, welche früher unbeachtet geblieben waren.

a. Bestimmung des Stickstoffs, der bei der Auflösung des Eisens in Salzsäure Ammoniak bildet.

α. Man löst das Eisen in einem Kolben oder einer Tubulatretorte in Salzsäure auf, mit der Vorsicht, das entweichende Wasserstoffgas, wel-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 280.
**) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 46 u. 439; — 7. 429 u. 19. 53.
***) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14. 6.
†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 435.
††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 124. 70 u. 125. 40; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 435.

ches etwas Ammoniak fortführt, durch eine U-förmige Röhre zu leiten, die etwas verdünnte Salzsäure enthält, vereinigt nach der Auflösung den Inhalt des U-förmigen Rohres mit dem des Kolbens, destillirt mit überschüssigem Kalkhydrat, bis die Hälfte der Flüssigkeit übergegangen ist und bestimmt überhaupt das entwichene Ammoniak nach §. 99. 3. a.

β. Man behandelt etwa 2 Grm. zerkleinertes Roheisen in einer Tubulatretorte mit einer Auflösung von 10 Grm. krystallisirtem Kupfervitriol und 6 Grm. geschmolzenem Kochsalz. Nachdem das Eisen sich aufgelöst hat, fügt man Kalkmilch zu und verfährt wie in *α*.

Ullgren gibt der letzteren Methode den Vorzug. Vernachlässigt man bei dem Verfahren *α* — wie dies früher geschah — das mit dem Wasserstoff fortgeführte Ammoniak, so verliert man etwa $^1/_5$ bis $^1/_6$ des Ganzen.

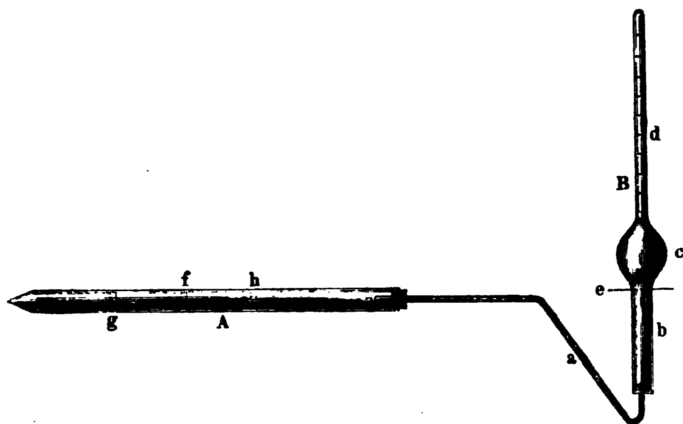
b. Bestimmung des Stickstoffs, der beim Auflösen des Eisens in dem kohligen Rückstande bleibt.

Verbrennt man den beim Auflösen des Eisens in Salzsäure gebliebenen kohligen Rückstand mit Natronkalk nach §. 186, wie Boussingault dies empfohlen hat, so erhält man nach Ullgren unbefriedigende Resultate, weil die Graphitkohle einer zu hohen Temperatur bedarf, um auf Kosten des Wassers im Natronhydrat oxydirt zu werden, einer Temperatur, welche weit über derjenigen liegt, bei welcher das Ammoniak unzersetzt bestehen kann. Man ist aus diesem Grunde genöthigt, den Stickstoff als Gas abzuscheiden. Ullgren wendet zur Verbrennung schwefelsaures Quecksilberoxyd an und bedient sich dabei des in Fig. 105 dargestellten Apparates. *A* ist eine gewöhnliche Verbrennungsröhre von 30 cm Länge; sie wird bis *g* mit etwa 12 Grm. Magnesit oder doppelt kohlensaurem Natron *) gefüllt; bei *g* wird ein Asbestpfropf eingeschoben, *g* bis *f* enthält die Mischung von etwa 0,1 Grm. kohligen bei 130° getrockneten Rückstandes mit etwa 3,5 bis 4 Grm. von Oxydulsalz möglichst freiem schwefelsaurem Quecksilberoxyd sammt der kleinen Menge des letzteren Salzes, welche zum Nachspülen des Achatmischungsmörsers gedient hat; dann folgt ein Asbestpfropfen, nach diesem eine 2 Zoll lange Schicht grobes Bimssteinpulver (*f* bis *h*), welches man mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd und etwas Wasser gemengt und dann wieder getrocknet hat. Nun wird wieder ein Asbestpfropf eingeschoben. Der vordere Theil der Röhre wird mit Bimssteinstücken gefüllt, welche man mit einer concentrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali gekocht und damit hat erkalten lassen. Nach dem Abtropfen bringt man sie noch feucht in die Röhre. Sie dienen zur Absorption der schwefligen Säure und bewirken dieselbe leicht und rasch. Mit dem Verbrennungsrohre *A* ist

*) Da seit Darstellung der Ammoniaksoda ammoniakhaltiges doppelt kohlensaures Natron im Handel vorkommt, so ist das zu verwendende doppelt kohlensaure Natron sorgfältig auf etwaigen Ammoniakgehalt zu prüfen.

die Gasleitungsröhre *a* verbunden, welche in eine (auf der Zeichnung nicht dargestellte) Quecksilberwanne reicht, in der sich auch das Absorptions- und Messrohr *B* umgestürzt findet. Der engere Theil *d* desselben ist in 20 CC. eingetheilt und gestattet Ablesung oder Schätzung von $^1/_{10}$ CC. Die Kugel *c* fasst etwa 40, der untere Theil *b* 20 bis 30 CC. In dem erst ganz mit Quecksilber gefüllten Rohre lässt man zunächst aus 1 Thl. Kalihydrat und 2 Thln. Wasser bereitete Kalilauge aufsteigen, so dass die Kugel *c* bis auf etwa 10 CC. gefüllt ist, dann 15 CC. einer gesättigten klaren Lösung von Gerbsäure. Der Stand des Quecksilbers ist somit etwa bei *e*. Nachdem der Apparat vorgerichtet und das Verbrennungsrohr an den zu erhitzenden Stellen mit dünnem Blech umgeben ist, treibt man nach gewohnter Art durch Erhitzung der einen Hälfte des

Fig. 105.



kohlensauren Salzes im hinteren Röhrenende die Luft aus der Röhre aus, schiebt dann die aufwärts gebogene Spitze von *a* unter *B*, erwärmt den Theil *gf* der Röhre erst gelinde, um etwa abgesetzte Feuchtigkeit zu entfernen, dann erhitzt man den mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd imprägnirten, zwischen *f* und *h* befindlichen Bimsstein*) und, wenn dieser glüht, die Mischung schnell zu starkem Erglühen. Man fährt fort zu erhitzen, bis die Gasentwickelung aufhört und die Flüssigkeitssäule im Messrohre nicht mehr sinkt. Dann erwärmt man den Rest des kohlensauren Salzes. Sobald die Röhren mit reinem kohlensaurem Gase gefüllt sind, bleibt die Flüssigkeitssäule in *B* auf derselben Höhe. Man bringt nun *B* in eine Wasserwanne, lässt Quecksilber und Lauge ausfliessen, misst das Stickgas unter den erforderlichen Ablesungen des Barometers und Thermometers und berechnet aus dem Volum das Gewicht.

*) Durch Anwendung dieser Bimssteinschicht wird der sonst möglichen Entwickelung von Kohlenoxydgas vorgebeugt.

4. Bestimmung des Phosphors, bez. des Phosphors, Arsens und Kupfers.

Zur Bestimmung des Phosphors darf man das Eisen nicht in Königswasser lösen, wie dies früher oft geschah, weil — wie C. Stöckmann*) gezeigt hat — dabei eine Phosphorverbindung entweicht**) und weil die Ausfällung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon aus der organische Materien enthaltenden Lösung nicht ganz vollständig ist. Die Resultate fallen somit zu niedrig aus. Diese Erfahrungen machen eine wesentliche Aenderung der in der fünften Auflage enthaltenen Phosphorbestimmungsmethode nöthig. Von den im Folgenden anzuführenden Methoden gebe ich der ersten unbedingt den Vorzug.

Erste Methode (nach C. Stöckmann a. a. O., etwas modificirt). Dieselbe gestattet auch die Bestimmung des Arsens und Kupfers.

Man behandelt etwa 5 Grm. des zerkleinerten Roheisens in einer ungefähr 1 Liter fassenden Kochflasche, in deren Hals man einen Trichter einsetzt, mit 60 CC. reiner Salpetersäure von 1,20 specif. Gew. Man setzt diese nach und nach zu und erhitzt, wenn das letzte Aufschäumen vorüber ist, zum gelinden Sieden bis alles Eisen gelöst ist. Man dampft jetzt den Inhalt der Kochflasche sammt dem zum Ausspülen benutzten Wasser nach und nach in einer Porzellanschale von 160 bis 200 CC. Inhalt ein, setzt gegen Ende etwa 5 Grm. salpetersaures Ammon zu, bringt auf dem Sandbade unter Umrühren zur Trockne und erhitzt den Inhalt der Schale direct über der Flamme stark, so dass alle Nitrate und organische Materien sicher zerstört werden. Der letztere Zweck wird durch den Zusatz des salpetersauren Ammons, den ich seit einiger Zeit eingeführt habe, sehr erleichtert. Den Rückstand digerirt man unter Erwärmen mit rauchender Salzsäure, bis alles Eisenoxyd gelöst ist, verdünnt, filtrirt und dampft die Lösung wiederholt mit Salpetersäure ein, bis die Salzsäure entfernt ist***). Man versetzt alsdann mit Molybdänlösung und verfährt nach Bd. I, S. 404 β.

Da aber mit der phosphorsauren Ammonmagnesia arsensaure Ammonmagnesia niedergefallen sein kann, so löst man den mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschenen Niederschlag in etwas Salzsäure, fällt bei 70° mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den aus Schwefelarsen und etwas Schwefelmolybdän bestehenden Niederschlag ab, concentrirt Filtrat und Waschwasser, fällt mit Ammon unter Zusatz von etwas Magnesiamixtur, fügt weiteres Ammon zu und führt die nun ganz reine phosphorsaure Ammonmagnesia in pyrophosphorsaure Magnesia über (Bd. I, S. 403).

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 174.

**) Nach den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen ist die so verloren gehende Phosphormenge eine höchst geringe.

***) Sollte der Rückstand nicht weiss sein, so erfordert es die Vorsicht, denselben mit kohlensaurem Natron aufzuschliessen, die Schmelze mit Salpetersäure zu lösen, die Kieselsäure abzuscheiden und das Filtrat mit Molybdänlösung zu prüfen, ob hier nicht noch etwas Phosphorsäure sich findet.

Soll auch das Arsen und Kupfer bestimmt werden, oder ist die Menge des Phosphors sehr gering, so ändert man das Verfahren in folgender Weise ab. Man verdünnt die durch Digestion des geglühten Abdampfungsrückstandes mit Salzsäure erhaltene und filtrirte Lösung (welcher eventuell auch die salzsaure Lösung des mit kohlensaurem Natron geschmolzenen, in Salzsäure unlöslich gebliebenen Rückstandes zuzufügen ist) stark, leitet bei 70° Schwefelwasserstoff ein, filtrirt, erhitzt das Filtrat bis der Schwefelwasserstoff ausgetrieben, fällt dann alle Phosphorsäure mit einem kleinen Theile des Eisenoxyds nach der Bd. I, S. 418 γ. angegebenen Methode (am besten unter Anwendung von kohlensaurem Kalk), löst den Niederschlag in Salpetersäure, erhitzt zum Sieden und fällt diese Lösung mit Molybdänsäurelösung etc. (Bd. I, S. 404 γ.).

In dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen, der Hauptsache nach aus Schwefel bestehenden Niederschlage trennt man dann — nachdem man den grössten Theil des Schwefels mittelst Schwefelkohlenstoffs entfernt hat — Kupfer und Arsen nach §. 164.

Zweite Methode (nach Andrew A. Blair*).

Man behandelt zunächst etwa 5 Grm. Eisen mit Salpetersäure wie bei der ersten Methode, verdampft die Lösung zur Trockne, fügt 35 CC. Salzsäure zu, bedeckt, erhitzt bis zur Lösung des Eisens, verdampft wieder zur Trockne und erhitzt bei 120 bis 130° C. bis keine Salzsäure mehr durch den Geruch wahrnehmbar ist. Nach dem Erkalten löst man in 35 CC. Salzsäure, fügt 50 CC. Wasser zu und kocht 1/2 Stunde, um etwa gebildetes Pyrophosphat in Orthophosphat zu verwandeln; alsdann verdampft man den Säureüberschuss, filtrirt die Kieselsäure ab und wäscht erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit heissem Wasser.

Nachdem man das Filtrat auf etwa 400 CC. verdünnt hat, fügt man saures schwefligsaures Ammon zu und zwar eine Menge, welche hinreicht, das Eisenchlorid in Chlorür überzuführen, erhitzt zum Kochen und neutralisirt fast mit Ammon (da die Reduction in einer zu sauren Lösung keine vollständige ist). Man fügt jetzt zu der farblos gewordenen Lösung 50 CC. concentrirte Salzsäure, kocht, bis alle schweflige Säure ausgetrieben ist, kühlt rasch ab und setzt der vollkommen kalten Flüssigkeit so lange Ammon zu, bis nach dem Umschütteln ein geringer grüner Niederschlag bleibt. Man löst denselben in einigen Tropfen Essigsäure, fügt 1 bis 2 CC. einer concentrirten Lösung von essigsaurem Ammon und 3 bis 5 CC. verdünnte Essigsäure zu. Nachdem man mit heissem Wasser auf 750 CC. verdünnt hat, versetzt man, sofern der entstandene Niederschlag weiss ist, tropfenweise mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung (etwa 7 Grm. Eisen in 1000 CC. enthaltend), bis der Niederschlag mattrothe Färbung zeigt, erhitzt zum Kochen, filtrirt die heiss zu erhaltende Flüssigkeit

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 122. — Diese Methode wird in der Versuchsstation zur Untersuchung von Eisen, Stahl etc. angewandt, welche die Vereinigten Staaten von Nordamerika errichtet haben.

rasch, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus, löst ihn in Salzsäure, verdampft fast zur Trockne, setzt genügend Citronensäure zu, um alles Eisen gelöst zu halten (etwa 2 bis 3 Grm.), dann Ammon bis eben alkalisch, Chlormagnesium-Chlorammoniumlösung und endlich noch Ammoniak. Die Menge der Flüssigkeit soll nicht über 20 bis 30 CC. betragen. Nach 12 Stunden filtrirt man, wäscht mit Ammoniak enthaltendem Wasser, trocknet, glüht, löst im Platintiegel in gleichen Theilen Salzsäure und Wasser und kocht 30 Minuten lang, um das Pyrophosphat in Orthophosphat überzuführen *). Man filtrirt, concentrirt auf 20 bis 30 CC., versetzt mit 2 bis 3 Tropfen Magnesiamixtur, fügt ein wenig Citronensäure, dann Ammoniak zu und bestimmt die nun rein ausfallende phosphorsaure Ammonmagnesia als Pyrophosphat. Ist der erst erhaltene Niederschlag von phosphorsaurer Ammonmagnesia sehr gering, so räth Blair denselben nach dem Glühen zu wägen, die Kieselsäure darin zu bestimmen und in Abzug zu bringen **).

Dritte Methode (von F. Kessler ***).

Man löst 5,6 Grm. des hinreichend zerkleinerten Eisens in einer zu bedeckenden Porzellanschale in 60 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., dampft ein, zuletzt unter Umrühren über directer Flamme, glüht, bringt so weit möglich in einen Platintiegel und erhitzt bis alle Kohle verbrannt ist. Man bringt den Inhalt des Tiegels in die Schale zurück und behandelt mit 35 CC. Salzsäure von 1,19 specif. Gew. Hierbei löst sich das Eisenoxyd, während die Kieselsäure zurückbleibt. Soll diese hier nicht bestimmt werden, so braucht man sie nicht abzufiltriren; man bringt dann die Eisenchloridlösung sammt der Kieselsäure in einen Kolben, setzt 200 CC. Wasser zu, reducirt vollständig durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, fügt 200 CC. einer Lösung von Ferrocyankalium (210 Grm. krystallisirtes Salz im Liter enthaltend) zu und bringt das Volumen des Ganzen auf 518 CC. (Die 18 CC. entsprechen dem Raum, welchen der reichliche hellblaue Niederschlag von Kaliumeisen-Ferrocyanür einnimmt). Nach dem Mischen filtrirt man unter Bedeckung des Trichters durch ein trocknes Faltenfilter, fängt die ersten Partien des Filtrats, welche trübe zu sein pflegen, gesondert, das klare Filtrat aber in einem 250 CC. fassenden Messkolben auf und setzt 20 CC. Magnesiamixtur (Bd. I, S. 403) zu. Nach 12 Stunden filtrirt man, wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser, löst ihn in Salpetersäure von 1,035 specif. Gew., filtrirt die geringe Menge einer ungelöst bleibenden blauen Ferrocyanverbindung ab, fällt wieder mit Ammon unter Zusatz von etwas Magnesiamixtur und verfährt nach Bd. I, S. 403. Die Methode gibt nach den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen bei an Phosphor reicheren Eisensorten

*) Was jedoch nicht vollständig gelingt, vergl. §. 74 c.

**) Nach den in meinem Laboratorium gemachten Erfahrungen liefert die Methode zu niedrige Resultate.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 106.

Resultate, welche mit den nach der ersten Methode erhaltenen genügend übereinstimmen; für an Phosphor arme Eisensorten ist sie nach meiner Ansicht nicht geeignet.

Vierte Methode (von Gintl *). Bei dieser Methode wird die Phosphorbestimmung mit der Schwefelbestimmung (Bd. II, S. 430) verbunden. Man behandelt zu dem Ende die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelsäure, um den Barytüberschuss zu entfernen, übersättigt das Filtrat mit Ammon, befreit es durch Schwefelammonium von Mangan und schlägt aus dem Filtrat die Phosphorsäure durch Magnesiamixtur nieder (Bd. I, S. 403).

E. Richters**) erhielt so Resultate, welche mit den nach der ersten Methode erhaltenen einigermaassen, aber doch nicht genügend, übereinstimmten. Ich rathe vor Allem die zu verwendende Eisenchloridlösung zu prüfen, ob dieselbe nicht Phosphorsäure enthält, und empfehle auch den beim Behandeln der Schmelze mit Wasser bleibenden Rückstand in Salpetersäure zu lösen und die Lösung mit Molybdänlösung zu prüfen, denn das Eisenoxyd kann Phosphorsäure zurückhalten. Dass man aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit die Phosphorsäure zunächst auch durch Molybdänlösung abscheiden kann (Bd. I, S. 404), bedarf kaum der Erwähnung.

5. Bestimmung der Gesammtmenge des Siliciums, des Eisens, Mangans, Zinks, Kobalts, Nickels, Chroms, Aluminiums, Titans sowie der Metalle der alkalischen Erden und Alkalien***).

a. Allgemeine Methode.

Man löse 5 bis 10 Grm. des Roheisens in einem zu bedeckenden Becherglase in mässig verdünnter Salzsäure, spüle in eine Porzellanschale †), verdampfe im Wasserbade zur Trockne, bis die Masse nicht mehr nach Salzsäure riecht, befeuchte mit Salzsäure, erwärme, füge Wasser zu, filtrire den Niederschlag ab, wasche ihn aus und trockne ihn. Wir nennen ihn *a*. Die Lösung vertheilt man in zwei grosse Kolben, erhitzt mit Salpetersäure, verdünnt stark, fällt das Eisenoxyd durch annähernde Sättigung mit kohlensaurem Ammon und Kochen nach Bd. I, S. 575. 3. a., filtrirt, löst den etwas ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure und wiederholt die Fällung in gleicher Weise. Der Nieder-

*) Zeitschr. f. analyt Chem. 7. 428.

**) Daselbst 10. 370.

***) Vergl. Lippert, Beiträge zur Analyse des Roheisens, Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 39.

†) Gilt es die Bestimmung des Siliciums und Aluminiums so genau als möglich zu machen, so muss die Auflösung des Eisens und das Abdampfen der Lösung in einer Platinschale vorgenommen werden, die Lösung enthält aber dann leicht etwas Platin, wodurch die Trennung und Bestimmung der anderen Metalle wesentlich erschwert wird.

schlag wird mit salpetersaures Ammon enthaltendem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Er heisse b.

Die von *b* abfiltrirte Lösung versetzt man nach dem Eindampfen mit Ammon in geringem Ueberschuss, filtrirt nach kurzem Stehen, löst in Salzsäure und fällt nochmals auf gleiche Weise. Dann filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und trocknet ihn. Wir nennen ihn c.

Die von *c* abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Essigsäure an, concentrirt sie, macht sie mit Ammoniak alkalisch, dann wieder mit Essigsäure eben deutlich sauer, fügt essigsaures Ammon zu und leitet bei 70° Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Absitzen filtrirt man den Niederschlag *d* ab.

Die von *d* abfiltrirte Flüssigkeit macht man in einer damit fast gefüllten Kochflasche mit Ammoniak alkalisch, fügt Schwefelammonium zu, verstopft lose und lässt 24 Stunden an einem warmen Orte stehen. Der Niederschlag (Schwefelmangan) ist *e*.

Die vom Schwefelmangan getrennte Flüssigkeit verdampft man in einer Platinschale zur Trockne, verjagt die Ammonsalze, nimmt mit Salzsäure und Wasser auf, filtrirt, fällt etwa vorhandenen Kalk mit oxalsaurem Ammon, dann etwa anwesende Magnesia mit phosphorsaurem Ammon und bestimmt schliesslich, nach Abscheidung der Phosphorsäure, Kali und Natron, falls solche vorhanden (vergl. §. 154, 6. und §. 153, 4. b.*).

Man schreitet nun zur weiteren Untersuchung der Niederschläge *a* bis *e*.

Der Rückstand *a* enthält die Summe der in Salzsäure unlöslichen oder schwerlöslichen Körper. Ausser Kohle, Kieselsäure und Leukon kann darin Phosphoreisen, Chromeisen, Vanadineisen, Arseneisen, Kohleneisen, Silicium (?)**), Molybdän etc. vorhanden sein, wie sich endlich hier auch die im Eisen vorhandene Schlacke in mehr oder weniger verändertem Zustande findet. Auch Titansäure kann in dem Rückstande enthalten sein. Man schmelzt ihn mit kohlensaurem Natronkali unter Zusatz von etwas Salpeter, scheidet die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure wie üblich ab, wägt sie und prüft sie dann auf ihre Reinheit (vgl. Bd. I, S. 459), wobei namentlich auf Titansäure zu achten ist. Die Kieselsäure kann theils aus Silicium entstanden, theils als solche in Form von Schlacke vorhanden gewesen sein. — Aus der von der Kieselsäure abfiltrirten Flüssigkeit scheidet man das durch Ammon Ausscheidbare durch doppelte Fällung ab, filtrirt den Niederschlag *c'* ab, fällt dann aus der

*) Dass die Bestimmung der Alkalien nur Werth hat, wenn man sich mit Sicherheit überzeugt hat, dass das verwandte Ammoniak und die Ammonsalze frei von fixen Alkalien sind und wenn man alle Operationen in Platingefässen ausgeführt hat, versteht sich leicht, vergl. meine Abhandlung in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 69.

**) Vergl. Tosh (Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 430).

schwach essigsauren und mit essigsaurem Ammon versetzten Lösung durch Schwefelwasserstoff bei 70° den Niederschlag *d'*, nachher durch Schwefelammonium wie oben den Niederschlag *e'*, und prüft endlich noch, ob hier sich etwa auch alkalische Erden finden, deren geringe Quantitäten alsdann zugleich mit den etwas grösseren oben erhaltenen gewogen werden können.

Die Niederschläge *b*, *c* und *c'* enthalten alles Eisenoxyd, alle Thonerde und die Antheile der Kieselsäure und Titansäure, welche in Lösung übergegangen sind. Man bringt die vereinigten geglühten Niederschläge in mehrere Porzellanschiffchen, schiebt diese in eine Porzellanröhre und glüht andauernd in reinem Wasserstoffgas, bis keine Wasserdämpfe mehr auftreten. Die das reducirte Eisen enthaltenden Schiffchen behandelt man zur Lösung des Eisens mit ganz verdünnter Salpetersäure (Bd. I, S. 580 [91]), bringt die Lösung auf 1000 CC. und bestimmt in einer abgemessenen Menge das Eisen durch Fällung der mit Weinsteinsäure versetzten Lösung mit Ammon und Schwefelammonium und Ueberführen des Eisensulfürs in Eisenoxyd (§. 113. 1. b.*). Den in der sehr verdünnten Salpetersäure unlöslichen Rückstand schmelzt man mit saurem schwefelsaurem Kali, nimmt mit kaltem Wasser auf, filtrirt etwa ungelöst bleibende Kieselsäure, welche der oben gefundenen zuzurechnen ist, ab, leitet Schwefelwasserstoff ein, versucht etwa anwesende Titansäure unter Einleiten von Kohlensäure durch Kochen zu fällen (§. 107), schlägt aus dem Filtrat oder der klar gebliebenen Lösung nach Kochen mit Salpetersäure die Thonerde durch Ammon nieder und trennt sie von einer etwa noch anwesenden geringen Menge Eisenoxyd nach der Bd. II, S. 208 angegebenen Methode. Man hat, wie dort so auch hier, auf Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, auf dass man durch einen Phosphorsäuregehalt der Thonerde deren Gewicht nicht zu hoch finde. Wäre Chrom zugegen, so würde man dessen Oxyd ebenfalls in diesem Niederschlage abzuscheiden und zu bestimmen haben.

Die Niederschläge *d* und *d'* enthalten oder können enthalten Schwefelkupfer, Schwefelkobalt, Schwefelnickel und Schwefelzink. Man löst sie in ein wenig Bromsalzsäure, erhitzt bis der Bromüberschuss entwichen, fällt das Kupfer mit Schwefelwasserstoff, und trennt und bestimmt im Filtrat Kobalt, Nickel und Zink nach §. 160.

Die Niederschläge *e* und *e'* bestehen aus Mangansulfür. Man behandelt sie nach §. 109. 2. und prüft schliesslich, ob das gewogene Mangansulfür rein ist.

b. Besondere Methoden.

α. Zur Bestimmung des gesammten Siliciums.

aa. Bestimmt man die Phosphorsäure nach 4. (erste oder dritte Methode), so enthält der in Salzsäure unlösliche Rückstand alles Silicium

*) Das Eisen in einer besonders abgewogenen kleineren Menge zu bestimmen, ist nur anzurathen, wenn das der Untersuchung unterliegende Eisen ganz gleichmässig ist.

als Kieselsäure. Zur Bestimmung derselben kann man ihn mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Salpeter schmelzen und überhaupt so verfahren, wie es bei der allgemeinen Methode angegeben ist.

bb. Thomas M. Drown und Porter W. Shimer*) empfehlen zur Bestimmung des gesammten Siliciums das Roheisen mit Salpetersäure zu behandeln, bis alles Lösliche gelöst ist, dann mit Schwefelsäure einzudampfen bis die Salpetersäure ganz oder fast ganz ausgetrieben ist. Man verdünnt, filtrirt den aus Kieselsäure und Kohle bestehenden Rückstand ab, wäscht ihn mit Wasser, dann mit Salzsäure, schliesslich mit heissem Wasser, trocknet ihn, glüht bei Luftzutritt und wägt die Kieselsäure. Dieselbe ist — so erhalten — frei von Titansäure.

Eine andere von denselben Autoren empfohlene, sehr rasch ausführbare Methode**) (Schmelzen des Eisens mit der 25 fachen Menge sauren schwefelsauren Kalis in einem sehr geräumigen Platintiegel, Behandeln der Schmelze mit Wasser und des unlöslichen Rückstandes von Kieselsäure mit Salzsäure und Wasser) gibt bei manchen Eisensorten brauchbare, bei anderen zu hohe oder zu niedere Resultate und eignet sich nur zu annähernden Bestimmungen, wenn dieselben sehr rasch gemacht werden sollen.

β. Zur Bestimmung des Titans.

Zur Bestimmung des Titans erhitzen Th. M. Drown und Porter W. Shimer***) das Eisen in einem Porzellanschiffchen in einem Glasrohre im Strome reinen trocknen Chlorgases. Die Glasröhre muss so lang sein, dass sie das sich verflüchtigende Eisenchlorid ganz aufzunehmen vermag. Ihr Ausgangsende wird mit drei Wasser enthaltenden U-förmigen Röhren verbunden. In diesen wird das sich verflüchtigende Silicium- und Titanchlorid zurückgehalten. Nach Beendigung der Operation bringt man den Inhalt der Röhren in eine Porzellanschale, säuert stark mit Salzsäure an, fügt 15 CC. Schwefelsäure von 1,23 specif. Gew. hinzu und verdampft bis alle Salzsäure ausgetrieben ist. Man filtrirt jetzt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und fällt aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat die Titansäure durch Kochen (§. 107). Die bei dieser Gelegenheit ausgeführten Siliciumbestimmungen gaben meist etwas zu niedrige Zahlen.

γ. Zur Bestimmung des Eisens.

Der Eisengehalt des Roheisens lässt sich natürlicherweise auch auf maassanalytischem Wege bestimmen und zwar am besten in der Art, dass man etwa 10 Grm. ganz nach derselben Methode löst, welche Bd. II, S. 434. 4 (erste Methode) beschrieben worden ist. Die Lösung enthält

---

*) Transactions of the American Institute of Mining Engineers Vol. VII, p. 346.

**) Daselbst Bd. VIII (als Extraabdruck erhalten).

***) Daselbst Bd. VIII (als Extraabdruck erhalten).

alsdann alles Eisen in Form von Eisenchlorid. Sollte dieselbe freies Chlor enthalten, so entfernt man dieses durch Abdampfen der Lösung, bringt sie auf 1 Liter und bestimmt in je 50 CC. den Eisengehalt mittelst Zinnchlorürs nach Bd. I, S. 288. Ein von der dort angegebenen Methode abweichendes Verfahren wird von Kessler*) empfohlen. Danach setzt man erst Zinnchlorür zu, bis alles Eisenchlorid in Chlorür übergeführt ist, dann einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid, um den Zinnchlorürüberschuss in Zinnchlorid zu verwandeln, dann eine titrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali, bis bei einer Tüpfelprobe mit Ferridcyankalium kein Eisenferridcyanür mehr erscheint und endlich von einer Hülfseisenchlorürlösung wieder so lange bis die Eisenferridcyanürreaction eben eintritt. Zieht man die Menge der Lösung des chromsauren Kalis, welche der Eisenchlorürhülfslösung entspricht, ab von der im Ganzen verbrauchten, so findet man die Menge, welche das aus dem Roheisen stammende Eisenchlorür in Chlorid verwandelt hat und kann daraus die Menge des Eisens berechnen (Bd. I, S. 281. b.).

Enthält ein Roheisen nennenswerthe Mengen von Arsen oder Kupfer, so liefern die genannten maassanalytischen Methoden keine ganz genauen Resultate. Kessler räth alsdann folgendermaassen zu verfahren.

Man fällt die salzsaure Lösung bei 70° mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, kocht die Lösung unter Einleiten von Kohlensäure, um die Hauptmasse des Schwefelwasserstoffs auszutreiben, entfernt den letzten Rest durch Zusatz von reichlichem Quecksilberchlorid als Quecksilbersulfochlorid und titrirt dann — ohne den Niederschlag abzufiltriren — direct mit chromsaurem Kali wie oben.

δ. Zur Bestimmung des Mangans.

Da die relativ rasche Bestimmung des Mangangehaltes der Roheisensorten für die Hüttentechnik wichtig ist, so sind eine Reihe von Methoden empfohlen worden, um den Zweck auf maassanalytischem Wege zu erreichen. Die wesentlichsten derselben sind folgende:

aa. Methode von F. Kessler**).

Dieselbe beruht a. darauf, dass Eisen als basisch schwefelsaures Eisenoxyd gefällt und so von Mangan getrennt wird, — b. darauf, dass aus einer mit Chlorzink versetzten Manganchlorürlösung, welcher man essigsaures Natron zugesetzt hat, Bromwasser beim Erhitzen alles Mangan als Zinkoxyd enthaltendes Manganhyperoxyd fällt. Erfordernisse: Bromwasser (gesättigte Lösung von Brom in Wasser), Lösung von kohlensaurem Natron (100 Grm. krystallisirtes Salz im Liter enthaltend), Lösung von schwefelsaurem Natron (100 Grm. krystallisirtes Salz im Liter enthaltend), Lösung von essigsaurem Natron (500 Grm. krystallisirtes essig-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 249.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 1.

saures Natron im Liter enthaltend), verdünnte Lösung von essigsaurem Natron (20 CC. der vorigen Lösung mit Wasser zu 1 Liter verdünnt), Chlorzinklösung (200 Grm. Zink und keine freie Salzsäure im Liter enthaltend), Chlorantimonlösung (15 Grm. Antimonoxyd mit 300 CC. Salzsäure von 1,19 specif. Gew. und Wasser zu 1 Liter gelöst), Lösung von übermangansaurem Kali (3,3 Grm. im Liter enthaltend).

Man bringt eine entsprechende Menge des Eisens in der Art in Lösung, wie dies Bd. II, S. 436 (dritte Methode) angegeben ist. Die Flüssigkeit ist alsdann frei von organischen Substanzen und enthält alles Eisen als Chlorid, alles Mangan als Chlorür. Man fügt zu der auf etwa 100 CC. verdünnten, in einem Messkolben in lebhafter Rotation befindlichen Lösung aus einer Ventilbürette so lange von der Lösung des kohlensauren Natrons, bis der Niederschlag aufhört sich zu lösen. Den Strahl der einfliessenden Lösung richtet man dabei nicht gegen die Wand des Gefässes, sondern auf den peripherischen Theil der Lösung. Sodann setzt man aus einer anderen Bürette Salzsäure von 1,01 specif. Gew. vorsichtig und tropfenweise zu, bis und zwar in nicht zu kurzer Zeit nach öfterem Umrühren Klärung der Flüssigkeit eben, aber doch vollständig, erreicht ist. Hierauf wird verdünnt, für je 1 Grm. Eisen 15 CC. der Lösung des schwefelsauren Natrons zugefügt, bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und durch ein trocknes, bedeckt zu haltendes Faltenfilter in eine trockne Flasche filtrirt.

Man misst nun von dem Filtrat ein Volumen ab, welches höchstens 0,11 Grm. Mangan enthält, concentrirt dasselbe nöthigenfalls auf etwa 100 CC., bringt 100 CC. Bromwasser, 50 CC. der Chlorzinklösung und 20 CC. der Lösung des essigsauren Natrons in eine Kochflasche und fügt die etwa 100 CC. betragende manganhaltige Flüssigkeit hinzu. Es geschieht dies in 5 nahezu gleichen Theilen in Pausen von 15 Minuten. Jetzt fügt man noch 20 CC. der Lösung des essigsauren Natrons hinzu und erhitzt zum Kochen, bis der Bromgeruch völlig verschwunden ist und die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, völlig farblos geworden.

Der Niederschlag wird abfiltrirt, mit der verdünnten Lösung des essigsauren Natrons ausgewaschen und schliesslich Niederschlag sammt Filter in das Fällungsgefäss zurückgegeben. Man bringt jetzt Chlorantimonlösung in Vollpipetten zu 5 CC. abgemessen zu dem Niederschlag, bis nach hinreichendem Umrühren in der Kälte die Reste des Niederschlages nicht mehr schwarz, sondern braun bis hellbraun erscheinen, fügt 25 CC. Salzsäure hinzu, spült nach völliger Lösung des Niederschlages die Flüssigkeit in ein Becherglas und setzt von der in einer Bürette befindlichen Lösung des übermangansauren Kalis so lange zu, bis röthliche Färbung eintritt und sich wenigstens 6 Secunden lang erhält.

Titrirt man jetzt eine gleiche Menge der Chlorantimonlösung unter gleichen Verhältnissen mit übermangansaurem Kali, so ergibt die Differenz die Menge des übermangansauren Kalis, welche dem in dem Niederschlag

enthalten gewesenen Manganhyperoxyd in Betreff oxydirender Wirkung gleichwerthig ist (1 Aeq. $KO, Mn_2O_7 = 5 MnO_2$). Die Menge des vorhanden gewesenen Mangans lässt sich somit leicht berechnen. Hat man den Titer der Lösung des übermangansauren Kalis auf Eisen gestellt (Bd. I, S. 275), so entsprechen 10 Aeq. Eisen (280) 1 Aeq. übermangansaurem Kali (158,13) oder 5 Aeq. Manganhyperoxyd (217,5), enthaltend 5 Aeq. Mangan (137,5).

Kessler zieht es jedoch vor den Titer der Lösung des übermangansauren Kalis mit Hülfe einer Manganlösung von bekanntem Gehalte ganz nach oben angegebener Weise zu bestimmen und lässt die Manganlösung bereiten durch Auflösen einer abgewogenen Menge pyrophosphorsauren Manganoxyduls *) in Salzsäure.

Die von Kessler mitgetheilten Beleganalysen sind sehr befriedigend.

bb. Methode von Volhard **).

Dieselbe gründet sich auf die Scheidung des Eisenoxyds von Manganoxydul durch Zinkoxyd und auf die maassanalytische Bestimmung des im Filtrate enthaltenen Manganoxyduls mit übermangansaurem Kali. In Betreff der letzteren Bestimmungsmethode (vergl. Bd. I, S. 261 b.) hat Volhard nachgewiesen, dass der Niederschlag, welchen eine Lösung von übermangansaurem Kali in heissen verdünnten Lösungen von schwefelsaurem Manganoxydul oder Manganchlorür hervorbringt, nie reines Manganhyperoxydhydrat ist. Derselbe enthält vielmehr stets etwas Manganoxydul. Setzt man aber der Lösung ein Zink-, Kalk- oder Magnesiasalz zu, so enthält der Niederschlag alles Mangan als Zinkoxyd, Kalk oder Magnesia enthaltendes Hyperoxyd. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang: $3(MnO, SO_3) + Mn_2O_7 + 8HO = 5(MnO_2, HO) + 3(HO, SO_3)$.

Man löst eine entsprechende Menge des Roheisens, und zwar so viel, dass darin etwa 0,3 bis 0,5 Grm. Mangan enthalten sind, in einer Kochflasche in Salpetersäure, verdampft in einer Porzellanschale, gegen Ende unter Zusatz von etwas salpetersaurem Ammon zur Trockne, erhitzt — zuletzt direct über der Flamme — bis zur Zerstörung der Nitrate und bis alle Kohle verbrannt ist, digerirt mit Salzsäure, versetzt vorsichtig mit einer genügenden Menge concentrirter Schwefelsäure und verdampft erst auf dem Wasserbade, dann auf dem Gasofen, bis die Schwefelsäure anfängt abzurauchen. Man spült jetzt in eine Literflasche, neutralisirt die freie

*) Zur Bereitung des pyrophosphorsauren Manganoxyduls vermischt man die Lösung von 40 Grm. krystallisirtem schwefelsaurem Manganoxydul und von 60 Grm. krystallisirtem phosphorsaurem Natron, setzt Salzsäure zu bis der Niederschlag sich gelöst hat, dann Ammoniak bis die Flüssigkeit alkalisch. Man klärt wieder durch Zusatz von Salzsäure, filtrirt wenn nöthig, verdünnt auf etwa 1 Liter, fällt mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag durch Decantiren bis zum Verschwinden der Chlorreaction, löst ihn unter Zusatz von etwas schwefliger Säure in verdünnter Salpetersäure, übersättigt mit Ammoniak, klärt wieder durch Zusatz von Salpetersäure, fällt neuerdings mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag durch oft wiederholte Decantation, trocknet und glüht ihn.

**) Annal. d. Chem. 198. 318 bis 354.

Säure der Hauptmasse nach mit manganfreiem kohlensaurem Natron oder Aetznatron und gibt dann so viel in Wasser aufgeschlämmtes Zinkoxyd*) zu, bis alles Eisen gefällt ist, d. h. bis die allmählich dunkler braunroth gewordene Lösung plötzlich gerinnt und die Flüssigkeit über dem Niederschlag milchig wird. Man füllt jetzt mit Wasser bis zur Marke, mischt, lässt etwas absitzen und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter in eine trockne Flasche. Von dem Filtrate werden 200 CC. in einer Kochflasche mit 2 bis 4 Tropfen Salpetersäure angesäuert und zum Kochen erhitzt. Man nimmt jetzt vom Feuer und lässt von einer Auflösung reinen übermangansauren Kalis (etwa 3,8 Grm. im Liter enthaltend) zufliessen bis eben bleibende Röthung der Flüssigkeit eintritt. Die Titrirung wird mit weiteren 200 CC. des Filtrates wiederholt.

Hat man den Wirkungswerth der Lösung des übermangansauren Kalis nach Bd. I, S. 275 mit Eisen festgestellt, so ist zu beachten, dass 1 Aeq. Uebermangansäure 10 Aeq. Eisen aus Oxydul in Oxyd, dagegen 3 Aeq. Mangan aus Oxydul in Hyperoxyd überführt. Es entsprechen also 280 Eisen als Oxydul 82,5 Mangan als Oxydul. Der Mangantiter ergibt sich daher aus dem Eisentiter durch Multiplication mit $\frac{82,5}{280}$ = 0,2946. Selbstredend kann man den Titer der Lösung des übermangansauren Kalis auch mit Hülfe einer Manganlösung von bekanntem Gehalte oder — wie Volhard es vorzieht — auf jodometrischem Wege feststellen (vergl. a. a. O., S. 333). Die von Volhard mitgetheilten Beleganalysen haben sehr befriedigende Resultate geliefert.

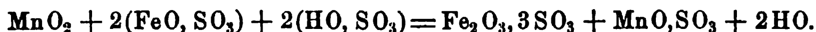
cc. Methode von John Pattinson**).

Dieselbe gründet sich auf folgende Thatsache: Setzt man zu einer Manganchlorürlösung, welche eine genügende Menge von Eisenchlorid enthält, Chlorkalklösung oder Bromwasser, erhitzt auf 60 bis 70° und fügt dann einen Ueberschuss von kohlensaurem Kalk zu, so geht alles Mangan als Hyperoxyd in den Niederschlag. Es ist dabei ausreichend, wenn die Lösung halb so viel Eisen als Mangan enthält, gleiche Antheile sind aber vorzuziehen. Ein Ueberschuss von Eisen ist ohne Nachtheil. Das Manganhyperoxyd im Niederschlag wird bestimmt, indem man diesen mit einer überschüssigen sauren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul

*) Volhard bedient sich des käuflichen Zinkweisses. Dasselbe wird im offenen hessischen Tiegel unter Umrühren stark und anhaltend geglüht, dann mit Wasser abgeschlämmt. Eine Probe vom untersten Theil des wieder abgesetzten Schlammes ist zu prüfen, ob sie keine Theilchen metallischen Zinks enthält. Diese Prüfung bewirkt man durch Auflösen in verdünnter Schwefelsäure, die mit einem Tropfen einer Lösung von übermangansaurem Kali gefärbt ist. Die Färbung darf dabei nicht verschwinden, auch nicht beim Erwärmen. Das Zinkoxyd wird mit Wasser angerührt zum Gebrauch vorräthig gehalten.

**) Journ. of the chem. soc. 1879, Juniheft p. 365; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 346.

behandelt und den Ueberschuss des letzteren bestimmt. Folgende Gleichung erläutert den Vorgang:



$$MnO_2 + 2(FeO, SO_3) + 2(HO, SO_3) = Fe_2O_3, 3SO_3 + MnO, SO_3 + 2HO.$$

Zur Ausführung bedarf man: Chlorkalklösung (15 Grm. guter Chlorkalk auf 1 Liter). Man benutzt die klar abgesetzte Flüssigkeit; — kohlensauren Kalk (durch Fällen von Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Natron bei 80° bereitet); — saure Eisenvitriollösung, etwa 10 Grm. Eisen im Liter enthaltend. (Man löst 53 Grm. Eisenvitriol mit Hülfe einer Mischung von 1 Thl. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser zu 1 Liter); — eine Lösung von saurem chromsaurem Kali (vergl. Bd. I, S. 281 b.), genau 14,761 Grm. im Liter enthaltend. 1000 CC. derselben haben einer Eisenoxydullösung gegenüber dieselbe Oxydationswirkung wie 13,05 Grm. Manganhyperoxyd und entsprechen somit 8,25 Mangan.

Man bringt eine Menge Roheisen, welche etwa 0,10 bis 0,15 Grm. Mangan enthält, in von organischen Substanzen freie salzsaure Lösung (vergl. Bd. II, S. 443, bb.), fügt kohlensauren Kalk zu bis die Flüssigkeit tief rothe Farbe annimmt, säuert dann wieder mit wenigen Tropfen Salzsäure an, fügt etwa 60 CC. der Chlorkalklösung zu, dann heisses Wasser, bis die Temperatur ungefähr auf 60 bis 70° gestiegen ist, dann etwa 1,5 Grm. kohlensauren Kalk. Man rührt um, bis keine Kohlensäure mehr entweicht und lässt absitzen. Ist die über dem dunkelbraunen Niederschlag, welcher sich bald absetzt, stehende Flüssigkeit durch Uebermangansäure röthlich, so fügt man einige Tropfen Alkohol zu, bis Entfärbung eingetreten ist. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter und wäscht ihn mit warmem Wasser, bis sich das Waschwasser bei der Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier (Bd. II, S. 320) als frei von Chlor erweist. Man bringt nun in das Becherglas, in welchem die Fällung bewirkt wurde und welches meist noch etwas an den Wänden haftenden Niederschlag enthält, eine genau gemessene Menge der sauren Eisenvitriollösung (50 bis 60 CC.) und dann das Filter sammt dem Niederschlag. Derselbe löst sich rasch auf. Man verdünnt nun, wenn nöthig, mit kaltem Wasser und titrirt den Eisenoxydulüberschuss mit der Lösung des zweifachchromsauren Kalis (Bd. I, S. 282). Um die Beziehung der Eisenvitriollösung zur Lösung des chromsauren Kalis genau zu kennen, muss eine der zu verwendenden gleiche Menge, nachdem man ein dem angewandten gleiches Filter *) hineingebracht hat, mit der Lösung des sauren chromsauren Kalis titrirt werden. Blei, Kupfer, Nickel oder Kobalt dürfen in der zu untersuchenden Lösung nicht oder höchstens in Spuren vorhanden sein. Die Berechnung lässt sich am einfachsten so ausführen: Man zieht von der Anzahl Cubikcentimeter der Lösung des chromsauren Kalis, welche der zugesetzten Eisenvitriollösung entspricht,

---

*) Pattinson hält diese Vorsichtsmaassregel für nothwendig, da seinen Erfahrungen gemäss manches Filtrirpapier eine schwach reducirende Wirkung ausübt, welche auf diese Weise eliminirt wird.

die ab, welche das noch übrig gebliebene Eisenoxydul beanspruchte. Die Differenz bezeichnet die Menge der Lösung des chromsauren Kalis, welche in ihrer Oxydationswirkung dem als Hyperoxyd vorhandenen Mangan gleichwerthig ist, und die Menge des Mangans ergibt sich somit (siehe oben) aus dem Ansatze:

$$1000 : 8{,}25 = \text{die fragliche Differenz} : x.$$

Die von Pattinson mitgetheilten Beleganalysen sind recht befriedigend *).

ε. Zur Bestimmung des Chroms und Aluminiums.

a. Nach Andrew A. Blair **) (stark modificirt).

Man übergiesst 5 Grm. Eisen in einem Halbliterkolben mit 20 CC. starker Salzsäure, welche mit dem 3- bis 4 fachen Volum Wasser verdünnt ist, und verschliesst den Kolben mit einem Gummistopfen, der ein sich nach aussen öffnendes Ventil trägt ***). Ist alles Eisen gelöst, so vertauscht man den Ventilstopfen mit einem anderen, lässt erkalten, fügt Wasser zu, bis der Kolben zu $^3/_4$ gefüllt ist und dann unter öfterem Lüften des Stopfens reinen kohlensauren Baryt, bis derselbe vorwaltet. Nach 12 Stunden filtrirt man und wäscht den Rückstand, der nun sicher alles Chrom und alle Thonerde enthält, mit kaltem Wasser aus. Man schmelzt ihn mit kohlensaurem Natron und Salpeter, behandelt die Schmelze mit Wasser und Salzsäure, scheidet die Kieselsäure ab, fällt die salzsaure Lösung mit Ammon, filtrirt den aus Eisenoxyd, Thonerde und Chromoxyd bestehenden Niederschlag ab und bestimmt darin Chrom und Thonerde nach Bd. I, S. 573. 2.

b. Bestimmung des Chroms nach Rud. Schöffel †).

Enthält ein Eisen (beziehungsweise eine Chromeisenlegirung) nicht mehr als höchstens 8 Proc. Chrom, so löst man dasselbe mit Kupferchloridchlorammonium (Bd. II, S. 414, α. aa.), filtrirt und schmelzt den alles Chrom enthaltenden Rückstand mit kohlensaurem Natron und Salpeter. Man digerirt die Schmelze mit Wasser, bis der Rückstand pulverig erscheint, wobei etwa gebildete Mangansäure zersetzt wird, und filtrirt. Ist die Lösung sehr arm an Kieselsäure, so kann man sie mit Salpetersäure vorsichtig und genau neutralisiren und die Chromsäure als chromsaures Quecksilberoxydul fällen (Bd. I, S. 380, *a. β.*), ist sie dagegen

---

*) Weitere Methoden zur Bestimmung des Mangans in Roheisen sind angegeben worden von Thom. M. Chatard (Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 308); — Classen (das. 18. 175); — C. Rössler (das. 19. 75); — F. Beilstein u. L. Jawein (das. 19. 77) und Anderen.

**) Americ. Journ. of science and arts 113. 421; — Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 138.

***) Die Auflösung kann man natürlich auch im Kohlensäurestrom bewirken.

†) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 12. 1863.

reich an Kieselsäure, so verdampft man die Lösung mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, scheidet die Kieselsäure ab und fällt aus dem Filtrate das Chrom als Oxydhydrat (Bd. I, S. 245, 1. a.). Nach dem Wägen prüfe man, ob das Chromoxyd frei von Thonerde ist. Eventuell ist diese zu bestimmen und in Abzug zu bringen.

Enthält eine Chromeisenlegirung mehr als 8 Proc. Chrom, so wird bei Behandlung mit Kupferchloridchlorammonium das Eisen nicht genügend gelöst. In solchen Fällen löst man in Salzsäure, filtrirt, schmelzt den Rückstand mit kohlensaurem Natron und Salpeter, löst die Schmelze in Wasser und Salzsäure und vereinigt beide Lösungen. Man neutralisirt sie fast und fügt zu der noch deutlich sauren Flüssigkeit essigsaures Natron in genügender Menge, so dass sicher nur freie Essigsäure vorhanden ist. Hierbei darf kein Niederschlag entstehen. Man fügt jetzt Brom im Ueberschuss zu, lässt im verstopften Kolben einige Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen, kocht dann, bis das überschüssige Brom entwichen, setzt kohlensaures Natron zu, bis alles Eisenoxyd ausgefällt ist und filtrirt. Alles Chrom ist jetzt als chromsaures Alkali im Filtrate. Man bestimmt es darin wie oben angegeben.

6. Bestimmung der Metalle der fünften und sechsten Gruppe.

Wie sich aus dem Obigen ergibt, kann man die Bestimmung des Kupfers und Arsens mit der Bestimmung des Phosphors verbinden (vergl. Bd. II, S. 434). Sind aber auch noch andere Metalle der fünften oder sechsten Gruppe zugegen oder sind die Mengen des Arsens oder Kupfers so gering, dass sie sich in 5 Grm. Eisen nicht gut bestimmen lassen, so muss zur Bestimmung der Metalle der fünften und sechsten Gruppe eine besondere, grössere Menge Roheisen (etwa 20 Grm.) verwandt werden. Man löst in Salpetersäure, dampft unter Zusatz von 32 CC. reinem Schwefelsäurehydrat ein, bis alle Salpetersäure verjagt ist, verdünnt und filtrirt. Den ungelöst gebliebenen Rückstand schmelzt man mit etwas kohlensaurem Natron und Salpeter, nimmt die Schmelze mit Wasser auf, fügt Schwefelsäure zu, verdampft bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, verdünnt, filtrirt, vereinigt beide schwefelsauren Lösungen, kocht sie mit saurem schwefligsaurem Ammon, bis die Hauptmasse des Eisenoxyds reducirt ist, fällt bei 70° mit Schwefelwasserstoff, befreit den Niederschlag nöthigenfalls durch Schwefelkohlenstoff von Schwefel und trennt und bestimmt in dem unlöslich bleibenden Rückstande Kupfer, Arsen und etwa sonst noch vorhandene Metalle der fünften und sechsten Gruppe nach den §. 164 und 165 angegebenen Methoden.

7. Bestimmung des Wolframs.

Da das Wolfram bei der in 6. besprochenen Art der Behandlung nicht bestimmt werden kann, so nimmt man, falls es vorhanden, zur Be-

stimmung desselben eine besondere Portion in Arbeit. Rud. Schöffel*) empfiehlt eine der folgenden Methoden:

a. Man behandelt das sehr fein zertheilte Eisen, beziehungsweise die Wolframeisenlegirung, mit Kupferchloridchlorammonium (Bd. II, S. 414, α. aa.), filtrirt, schmelzt den Rückstand mit kohlensaurem Natron, löst in Wasser, filtrirt, neutralisirt fast mit Salpetersäure, fällt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, filtrirt, trocknet, glüht, wägt die zurückbleibende kieselsäurehaltige Wolframsäure, schmelzt sie mit saurem schwefelsaurem Kali, behandelt die Schmelze mit Wasser, bestimmt die zurückbleibende Kieselsäure und zieht sie von dem erst erhaltenen Gewichte ab. — Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chrom enthält die Wolframsäure auch Chromoxyd, und muss daher eine Scheidung beider vorgenommen werden.

b. Man behandelt das Eisen oder die Legirung in sehr fein zertheiltem Zustande mit Königswasser, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, verdünnt und lässt ein bis zwei Tage stehen. Alles Wolfram — auch das erst in Lösung übergegangene — findet sich jetzt in dem unlöslichen Rückstande. Man filtrirt, trocknet, glüht erst bei Luftzutritt, schmelzt dann mit kohlensaurem Natron und verfährt wie bei a.

8. Bestimmung des Vanadins.

Sollte ein Eisen ausnahmsweise Vanadin enthalten, so behandelt man zu dessen Bestimmung eine grössere Menge mit verdünnter Schwefelsäure, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, filtrirt, trocknet den Rückstand, schmelzt ihn mit 1 Thl. kohlensaurem Natron und 2 Thln. Salpeter, zieht mit Wasser aus und bestimmt das Vanadin in der Schmelze nach Bd. II, S. 406, 15.

9. Bestimmung der im Roheisen enthaltenen Schlacke, beziehungsweise des Siliciums, Aluminiums und der Metalle der alkalischen Erden und Alkalien, welche als solche mit dem Eisen verbunden sind.

Das Roheisen schliesst nicht selten eine geringe Menge von Schlacke ein. Ihre Bestimmung und die ihrer Bestandtheile ist nicht ohne Wichtigkeit, weil man erst nach gewonnener Kenntniss derselben entscheiden kann, welche Antheile des Siliciums, Aluminiums, Calciums, Magnesiums, Kaliums etc. im Eisen regulinisch enthalten sind. Die oben besprochenen Bestimmungen lieferten die Gesammtmenge dieser Elemente, die Analyse der anhaftenden Schlacke liefert die im oxydirten Zustande vorhandenen Antheile derselben und aus der Differenz ergeben sich somit die Mengen, welche regulinisch zugegen sind. Zur Bestimmung der Schlacke und Schlackenbestandtheile lassen sich nun folgende Methoden anwenden:

---

*) Ber. der deutschen chem. Gesellschaft 12. 1866.

a. Erhitzen des Eisens im Chlorstrom *).

Man erhitzt eine gewogene Menge des zerkleinerten Roheisens (etwa 5 Grm.) in einem in eine Glasröhre eingeschobenen Porzellanschiffchen in einem Strome von ganz trocknem, von Luft und Salzsäure freiem Chlorgas, wie man es erhält, wenn man vor dem Beginn des Versuchs die Luft aus dem Apparate durch Kohlensäure verdrängt und das aus der Entwickelungsflasche austretende Gas erst durch eine U-förmige mit Braunsteinstückchen gefüllte Röhre, dann durch Schwefelsäureapparate streichen lässt. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis kein Eisenchlorid, Chlorsilicium, Chlorschwefel, Chlorphosphor etc. sich mehr verflüchtigt. Um Verstopfung zu vermeiden und durch den Chlorüberschuss nicht belästigt zu werden, wählt man das Glasrohr so lang, dass es alles Eisenchlorid aufzunehmen vermag, und verbindet das Ausgangsende durch Schlauch und Glasröhre mit einem Kalkhydrat enthaltenden Schwefelsäureballon. Nach dem Erkalten befreit man den Inhalt des Schiffchens durch Behandlung mit Wasser von allem Löslichen (Manganchlorür, Chlorcalcium etc.), trocknet und glüht im Sauerstoffstrom, bis aller Graphit verbrannt ist. Man glüht jetzt zu grösserer Sicherheit zunächst im Wasserstoffstrom, dann nochmals im Chlorstrom, zieht wieder mit Wasser aus, erhitzt, wenn nöthig, nochmals im Sauerstoffstrom, wägt den Schlackenrückstand und bestimmt dann seine Bestandtheile. — Steht die zugleich mit dem Roheisen erblasene Schlacke zur Disposition, so empfiehlt es sich mehr, diese zu analysiren, in dem aus dem Eisen erhaltenen Schlackenrückstand die Kieselsäure zu bestimmen und aus dieser auf Grund der Schlackenanalyse die anderen Schlackenbestandtheile zu berechnen. Der Grund, weshalb diesem Verfahren der Vorzug zu geben, ist der, dass die Schlacke durch reines und trocknes Chlorgas etwas angegriffen werden kann, so zwar, dass alsdann Wasser merkliche Mengen von Chlorcalcium etc. auszieht. Der Schlackenrückstand enthält daher nicht mehr allen Kalk etc. der Schlacke, wohl aber alle Kieselsäure derselben.

b. Behandlung des Eisens mit Lösungsmitteln.

Man erkennt leicht, dass man die Lösungsmittel so wählen muss, dass das Eisen gelöst, die Schlacke aber nicht oder doch so wenig als möglich angegriffen wird. Man kann folgende Lösungsmittel verwenden:

Ganz verdünnte Salzsäure unter Mitwirkung des galvanischen Stromes **), Jod oder Brom bei Gegenwart von Wasser ***) oder Quecksilberchloridlösung †). Der nach Lösung des Eisens ungelöst bleibende Rück-

*) Vergl. meine Abhandlung „Beiträge zur Analyse des Roheisens“, Zeitschr. f. anal. Chem. 4. 72.

**) Lippert, Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 48.

***) V. Eggertz, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 500.

†) H. Rose, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., v. R. Finkener, Bd. 2, S. 757.

stand enthält oder kann enthalten gebunden gewesenen Kohlenstoff, Graphit, Kieselsäure, Leukon, Schlacke etc. Es liegt nun, wenn man die ersteren Lösungsmittel angewandt hatte, nahe, zunächst den gebunden gewesenen Kohlenstoff und den Graphit zu verbrennen; aber bei dieser Procedur kann Kieselsäure in die Schlacke eintreten (Eggertz, a. a. O. S. 501). Es ist daher vorzuziehen, zunächst die Kieselsäure und das Leukon durch Erhitzen des Rückstandes mit einer gesättigten Lösung von reinem kohlensaurem Natron zu entfernen. Man wäscht alsdann aus und verbrennt die Kohle. Um nun noch den letzten Rest des Eisenoxyds zu entfernen, bleibt nichts übrig, als erst im Wasserstoffstrom, dann im Chlorstrom zu glühen. Den Rückstand zieht man mit Wasser aus, erhitzt dann nochmals mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, wäscht wieder mit Wasser aus und wägt. Hatte man als Lösungsmittel Quecksilberchlorid angewandt, so muss man nach dem Auswaschen des Rückstandes das entstandene Quecksilberchlorür mit Hülfe von salzsäurefreiem Chlorwasser oder von Bromwasser entfernen. Es ergibt sich somit, dass die unter b. besprochenen Methoden keineswegs einfacher und auch weniger genau sind als die in a. beschriebene, daher jener der Vorzug zu geben ist.

II. Stahl und Schmiedeisen.

Stahl wie Schmiedeisen enthalten im Wesentlichen dieselben Bestandtheile wie Roheisen, aber sie enthalten in der Regel weit geringere Mengen der mit dem Eisen verbundenen Elemente. So schwankt beim Stahl der Gehalt an Gesammtkohlenstoff etwa zwischen 2,0 und 0,65, — beim Schmiedeisen zwischen 0,60 und 0,016 Proc., — der Gehalt an Silicium beträgt beim Stahl wie Schmiedeisen im Maximum etwa 0,6 Proc. u. s. w. Quantitativ bestimmt werden bei beiden in der Regel folgende Elemente: Kohlenstoff (chemisch gebundener und — wenn solcher vorhanden — auch mechanisch beigemengter), Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan und Kupfer. Nimmt man grosse Mengen Schmiedeisen oder Stahl in Arbeit, so lassen sich meist auch noch andere Elemente quantitativ bestimmen, als Nickel, Kobalt, Arsen, Wolfram etc.

Obgleich nun die Methoden der Analyse im Grossen und Ganzen vollkommen übereinkommen mit den für Roheisen angegebenen, so erscheint es doch zweckmässig, noch einige ergänzende Bemerkungen hinzuzufügen.

1. Zur Bestimmung des Kohlenstoffs.

a. Löst man ungehärteten Stahl langsam und ohne Erwärmen in verdünnter Salzsäure oder in verdünnter Schwefelsäure, so bleibt ein

kohliger Rückstand ungelöst (Caron*), — Rinmann**), während derselbe ungehärtete Stahl keinen kohligen Rückstand hinterlässt, wenn man ihn in Salzsäure von 1,12 specif. Gew. unter Erhitzung löst und nach vollendeter Auflösung noch etwa eine halbe Stunde lang kocht. Im gehärteten Zustande liefert derselbe Stahl beim Auflösen in verdünnten kalten Säuren keinen Rückstand. Der in dem erwähnten kohligen Rückstande enthaltene Kohlenstoff kann somit kein Graphit sein. Rinmann nennt ihn Cementkohle. Zu einem ähnlichen Resultat (nämlich zu dem, dass im Stahl, überhaupt in den Eisensorten, der Kohlenstoff noch in einem dritten Zustande, also in einem vom gebundenen Kohlenstoff und Graphit verschiedenen, enthalten sein könne), gelangte Debrunner***). Er fand nämlich, dass beim Auflösen von Flussstahl (Tiegel- oder Bessemerstahl) in Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. in der Flüssigkeit ein brauner, flockiger Niederschlag entsteht, welcher beim Erhitzen verschwindet. Bei gleicher Behandlung von Schweissstahl (Puddelstahl, Cementstahl) scheidet sich dagegen ein sammtartiges, schwarzes Pulver aus, welches zwar äusserlich dem Graphit gleicht, sich aber auch beim Erhitzen vollständig löst. Debrunner nennt den so aus Schweissstahl erhaltenen Kohlenstoff halbgebundenen Kohlenstoff und benutzt das verschiedene Verhalten der Stahlsorten beim Auflösen in Salpetersäure zu ihrer Unterscheidung. Ich musste auf die Resultate dieser neueren Forschungen aufmerksam machen, um darzulegen, dass man nicht ohne Weiteres Kohlenstoff als Graphit betrachten dürfe, der sich beim Auflösen von Stahl oder Schmiedeisen in kalter verdünnter Salzsäure (oder auch in Salpetersäure) ausscheidet. Als solcher kann vielmehr ein Kohlenstoff nur dann betrachtet werden, welcher sich beim raschen Auflösen einer Eisensorte in heisser Salzsäure ausscheidet und sich weder beim fortgesetzten Kochen der Flüssigkeit, noch beim späteren Behandeln mit Alkalilauge und mit Alkohol löst. Ob sich die Menge der sogenannten Cementkohle (des halbgebundenen Kohlenstoffes) durch Auflösen von Stahl oder Schmiedeisen in kalter verdünnter Salzsäure, wobei dieselbe sammt etwaigem Graphit ungelöst bleibt, genau bestimmen lässt, bedarf noch einer weiteren umfassenden Untersuchung.

b. Zur Bestimmung des Gesammtkohlenstoffes in Stahl und Schmiedeisen wendet man am häufigsten die Behandlung mit Kupfersalzen (Bd. II, S. 414 bis 416) und die Ueberführung des ausgeschiedenen Kohlenstoffes in Kohlensäure durch Verbrennung im Sauerstoffstrome oder mittelst Chromsäure an (Bd. II, S. 419 bis 424). Da die Gehalte an Kohlenstoff erheblich geringer sind als bei Roheisen, so nimmt man 5 bis 10 Grm. in Arbeit.

*) Compt. rend. 1863.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 159, — 7. 499.

***) Iron 12. 775. — Dingl. polyt. Journ. 231. 475, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 624.

c. Wendet man zur Auflösung von Stahl oder Schmiedeisen die Weyl'sche Methode (Bd. II, S. 416 bis 418) an, so muss man die auf S. 418 beschriebene Modification und somit den in Fig. 101 dargestellten Apparat wählen, sonst erhält man aus dem auf S. 417 angegebenen Grunde zu niedrige Resultate, vergl. Rinmann*), Schnitzler**), Weyl***).

d. Die colorimetrische Methode von Eggertz (Bd. II, S. 427) zur annähernden Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffes leistet besonders den Stahlwerken gute Dienste, welche fortwährend gleiche Rohmaterialien verarbeiten und daher einen Stahl erhalten, der im Wesentlichen nur im Kohlenstoff verschieden ist. Dieselbe ist in ihrer Ausführung mannigfach modificirt worden, vergl. Grunert†), J. B. Britton††) und Morrell†††).

2. Zur Bestimmung der anderen Bestandtheile.

In Betreff dieser habe ich dem in §. 255 Gesagten nur das eine hinzuzufügen, dass man im Hinblick auf die mit dem Eisen nur in viel geringerer Menge verbundenen anderen Elemente die zur Analyse zu verwendenden Mengen entsprechend steigern muss.

C. Schwefelkies.

§. 256.

Die Schwefelkiese, welche man gegenwärtig zur Darstellung der Schwefelsäure fast ausschliesslich benutzt, werden in Folge dessen ausserordentlich oft Gegenstand chemischer Analyse, zumal man jetzt aus den Abbränden der einige Procente Kupfer und geringe Mengen von Silber und Gold enthaltenden Kiese auch diese Metalle mit Vortheil zu gewinnen versteht. Bei der Analyse der Schwefelkiese hat man in der Regel auf die Bestimmung folgender Bestandtheile Rücksicht zu nehmen. Schwefel, Selen, Schwefelsäure, Eisen als Schwefeleisen (meist FeS_2) und zuweilen auch als Oxyd oder Oxydul, Kupfer, Zink, Blei, Wismuth, Thallium, Kobalt, Nickel, Arsen, Antimon, Kalk, Magnesia, Kohlensäure, in Säuren Unlösliches (Gangart), zuweilen schwefelsauren Baryt und Kohle enthaltend, und chemisch gebundenes Wasser. In manchen Kiesen — namentlich den Spanischen — finden sich auch Spuren von Silber und Gold. In der Regel werden, auch bei vollständigen Analysen, nur die Bestandtheile quantitativ bestimmt, welche gesperrt gedruckt sind.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 336.
**) Das. 4. 78.
***) Das. 4. 157.
†) Berg- u. Hüttenm. Zeit. 1869. 52.
††) Chem. News 22. 101, — Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 245.
†††) Amerik. Chemist. 5. 365, — Zeitschr. f. anal. Chem. 16. 305.

I. Vollständige Analyse.

Das sehr fein zerriebene Mineral trocknet man bei 100° C.

1. Bestimmung des Schwefels, der Schwefelsäure und des Arsens, Prüfung auf Antimon.

Man mengt in einem geräumigen Platintiegel aufs Innigste etwa 1 Grm. des Kiespulvers mit 10 Theilen eines innigen Gemenges von 2 Thln. reinem kohlensaurem Kali und 1 Thl. reinem salpetersaurem Kali, überdeckt das Ganze noch mit einer Schicht obigen Gemenges, erhitzt allmählich über einer Berzelius'schen Weingeistlampe*) zum Schmelzen, erhält eine Zeit lang darin, lässt erkalten, bringt den Tiegel sammt Inhalt in ein Becherglas, setzt Wasser zu, erhitzt andauernd, bis sich alles Lösliche gelöst hat, leitet — bei bleihaltigen Kiesen — Kohlensäure ein, um die in die Aetzkali enthaltende Lösung übergegangene kleine Menge Bleioxyd zu fällen, giesst die Lösung durch ein Filter in einen 500 CC. fassenden Messkolben ab, kocht den Rückstand mit einer Lösung von reinem kohlensaurem Kali, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser, dem man etwas kohlensaures Kali zusetzt, aus, bis im Wasser keine Schwefelsäure mehr nachzuweisen ist. Man lässt erkalten, füllt bis zur Marke und mischt durch Schütteln.

a) 250 CC. der alkalischen Flüssigkeit versetzt man in einer grösseren Kochflasche mit 30 CC. reiner concentrirter Salzsäure von 1,15 specif. Gew., erwärmt die stark saure Lösung, bis die Kohlensäure entwichen ist, verdampft in einer Porzellanschale zur Trockne, übergiesst mit 5 CC. concentrirter Salzsäure, verdampft wieder und befreit so von aller Salpetersäure. Den Rückstand befeuchtet man mit 2 Tropfen concentrirter Salzsäure, fügt Wasser zu, erhitzt, filtrirt und fällt die heisse Lösung mit in mässigem Ueberschuss zugesetzter heisser Chlorbaryumlösung. Nach dem Absitzen filtrirt man, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser sehr gut aus, trocknet, äschert das Filter ein, bringt den Niederschlag hinzu, glüht und wägt. Man durchfeuchtet denselben dann im Platintiegel mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erhitzt, giesst durch ein Filterchen ab, wiederholt diese Operation drei Mal, verdampft die Filtrate — unter Zusatz von einigen Tropfen Chlorbaryumlösung — im Wasserbade fast zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtrirt durch das kleine Filter ab, wäscht aus, verbrennt das Filterchen in der Platinspirale über dem Platintiegel, in welchem die Hauptmenge des mittlerweile getrockneten schwefelsauren Baryts enthalten ist, glüht und wägt. Das so erhaltene Gewicht differirt in der Regel nur um einige Milligramm von dem erst erhaltenen und ist als das richtige zu betrachten.

---

*) Wendet man schwefelhaltiges Leuchtgas an, so kann hierdurch die Schwefelsäuremenge in der Schmelze in fehlerhafter Weise vermehrt werden (Price, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 483).

Ist das Gemenge von kohlensaurem Kali und Salpeter, die Lösung des kohlensauren Kalis oder die Salzsäure nicht ganz frei von Schwefelsäure, so bestimmt man den kleinen Gehalt an Schwefelsäure in dem betreffenden Reagens, arbeitet mit gewogenen, beziehungsweise gemessenen Mengen und bringt die geringe Quantität des schwefelsauren Baryts, welche dem Schwefelsäuregehalt des Reagens oder der Reagentien entspricht, in Abzug, ehe man aus dem schwefelsauren Baryt den Schwefel berechnet.

Diese Methode der Bestimmung liefert natürlich die Gesammtmenge des in dem Kiese enthaltenen Schwefels. Um den an Schwermetalle gebundenen Schwefel kennen zu lernen, muss daher — falls der Kies schwefelsaure Salze enthält — der in diesen enthaltene Schwefel von der Gesammtmenge des Schwefels abgezogen werden. Ist nur schwefelsaurer Baryt vorhanden, so ergibt sich dessen Menge aus dem Barytgehalt des Schmelzerückstandes, den man bestimmt, indem man den beim Behandeln mit Wasser ungelöst gebliebenen Rückstand in Salzsäure löst, einen zu grossen Ueberschuss derselben mit Ammoniak abstumpft und aus der nur eine mässige Menge freier Salzsäure enthaltenden Lösung den Baryt mit Schwefelsäure fällt (Bd. I, S. 229). Der so erhaltene schwefelsaure Baryt enthält etwas Eisenoxyd. Ist daher seine Menge gross, so müsste er — um ein genaues Resultat zu erhalten — mit kohlensaurem Natron geschmolzen und die Schmelze mit siedendem Wasser behandelt werden. Man hat dann die Wahl, im Rückstande das Eisenoxyd oder in der Lösung die Schwefelsäure zu bestimmen.

Sind auch andere schwefelsaure Salze (schwefelsaurer Kalk, schwefelsaures Eisenoxydul etc.) vorhanden, so bestimmt man deren Schwefelsäuregehalt, indem man eine neue grössere Kiesprobe mit verdünnter Salzsäure wiederholt im Kohlensäurestrom auskocht und das Filtrat, nachdem man den grösseren Theil des Säureüberschusses mit Ammoniak abgestumpft hat, mit Chlorbaryum fällt (Bd. I, S. 391).

b. Die übrigen 250 CC. verdampft man mit reiner Schwefelsäure im Wasserbade, bis alle Salpetersäure verjagt ist, nimmt den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser auf und leitet andauernd in die auf 70° C. erhitzte, dann auch in die erkaltende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff in reichlichem Ueberschuss. Entsteht ein Niederschlag, so lässt man ihn bei mässiger Wärme sich absetzen, filtrirt ihn auf einem bei 110° C. getrockneten und gewogenen kleinen Filter ab, wäscht dasselbe — am besten unter Anwendung der Wasserluftpumpe — aus, indem man das Filterchen achtmal mit Alkohol, viermal mit Schwefelkohlenstoff und zum Schluss wieder dreimal mit Alkohol anfüllt. Nach dem Trocknen bei 110° wägt man und bringt den Niederschlag als Fünffach-Schwefelarsen in Rechnung (Bunsen*). Nach dem Wägen kann man denselben auf Antimon prüfen, welches in der Regel nicht oder nicht in wägbarer

*) Ann. d. Chem. 192. 305, — Zeitschr. f. anal. Chem. 18. 266.

Menge vorhanden ist. Müsste dasselbe bestimmt werden, so kann man die von Bunsen (a. a. O.) empfohlene Methode wählen. Man löst dann die noch nicht mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff behandelten, noch feuchten Sulfide auf dem Filter in im Ueberschuss zuzusetzender Lösung reinen (durch Alkohol gereinigten) Kalihydrates und leitet in die mit den eingedampften Waschwassern vereinigte Lösung Chlor, bis alles Alkali zersetzt ist. Man erhitzt nun im Wasserbade, setzt unter Vermeidung eines Verlustes durch Verspritzen allmählich concentrirte Salzsäure in grossem Ueberschuss zu, verdampft die Flüssigkeit auf die Hälfte, ersetzt das Verdampfte durch ein gleiches Volum concentrirter Salzsäure und verdampft wiederum auf die Hälfte oder ein Drittel, um alles freie Chlor zu entfernen. Man vermischt jetzt mit ganz verdünnter Salzsäure, versetzt mit frisch bereitetem, gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser (auf jedes Decigramm oder weniger der zu erwartenden Antimonsäure 100 CC.), wartet kurze Zeit, bis der Niederschlag von Fünffach-Schwefelantimon sich gut abgeschieden hat, bläst dann — um den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs zu entfernen — mittelst des Blasebalges des Gebläsetisches einen durch Baumwolle filtrirten, stürmischen Luftstrom durch die Flüssigkeit, während man das Becherglas mit einem durchbohrten Uhrglas bedeckt hält. Nach 15 bis 20 Minuten bringt man den Niederschlag auf ein gewogenes Filter, wäscht ihn mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff wie oben beim Schwefelarsen angegeben, trocknet bei 110⁰ und wägt das erhaltene Fünffach-Schwefel-Antimon. Das arsenhaltige Filtrat erhitzt man nach Zusatz weniger Tropfen Chlorwasser auf dem Wasserbade und bestimmt darin das Arsen wie oben angegeben. Handelt es sich um eine absolute Scheidung beider Metalle, so löst man das noch nicht mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff ausgewaschene Schwefelantimon in Kalilauge und wiederholt die Scheidung in angegebener Art.

Zur alleinigen Bestimmung des Arsens kann man nach F. Muck*) die alkalische Lösung der Schmelze auch also behandeln: Man säuert dieselbe an, fügt so viel Eisenchlòridlösung zu, dass durch Ammoniak ein rothbrauner, d. h. jedenfalls überschüssiges Eisenoxyd enthaltender, Niederschlag entsteht, vermeidet beim Ammoniakzusatz einen irgend erheblichen Ueberschuss, erwärmt, bis der Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt, wäscht aus, löst in Salzsäure, reducirt mit schwefliger Säure, kocht deren Ueberschuss weg, fällt mit Schwefelwasserstoff, oxydirt das Schwefelarsen mit rauchender Salpetersäure, concentrirt stark und fällt die Arsensäure mit Magnesiamixtur etc. (Bd. I, S. 369).

2. Bestimmung des Eisens, Kupfers, Bleies, Zinks etc., sowie des in Säuren unlöslichen Rückstandes.

Man digerirt 2 bis 3 Grm. des höchst feinen Kiespulvers mit Königswasser bis zu vollständigster Zersetzung und bis aller Schwefel gelöst ist,

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 312.

dampft — um die Salpetersäure zu entfernen — wiederholt mit Salzsäure ab, versetzt mit Wasser, filtrirt durch ein bei 100° getrocknetes gewogenes Filter, wäscht den ungelöst bleibenden Rückstand durch mit Filtration verbundene Decantation aus, erschöpft denselben — falls er schwefelsaures Bleioxyd enthält — durch wiederholtes Auskochen mit einer Lösung von essigsaurem Ammon, und wäscht aus. Man trocknet nunmehr das den Rückstand enthaltende Filter bei 100°, wägt, verbrennt alsdann das Filter und wägt wieder. Die Gewichtsdifferenz des getrockneten und geglühten Rückstandes gibt das im Rückstand enthaltene chemisch gebundene Wasser und — wenn der Rückstand schwärzlich war — zugleich den Gehalt desselben an Kohle an. Hat man in 1. schwefelsauren Baryt gefunden, so zieht man dessen Menge vom geglühten Rückstand ab und bringt die Differenz als Gangart in Rechnung, wenn man nicht besondere Veranlassung hat, den Rückstand einer weiteren Analyse zu unterwerfen. Hat der Rückstand schwefelsaures Bleioxyd enthalten, so fällt man das Blei aus der Lösung in essigsaurem Ammon durch Schwefelwasserstoff, löst das erhaltene Schwefelblei nach dem Auswaschen in Salpetersäure und bestimmt das Blei als Sulfat (Bd. I, S. 315). Die salzsaure Lösung behandelt man mit Schwefelwasserstoff bei 70° C., filtrirt, erschöpft den Niederschlag warm mit Schwefelnatriumlösung, löst ihn in Salpetersäure, scheidet etwa vorhandenes Blei durch Abdampfen mit Schwefelsäure ab, versetzt mit Ammon bis fast neutral, dann mit kohlensaurem Ammon in genügendem Ueberschuss, erwärmt, filtrirt wenn nöthig (ein Niederschlag kann Wismuth enthalten), säuert eben an, fällt mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Kupfer als Schwefelkupfer (Bd. I, S. 334).

Die von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt man, oxydirt durch Erhitzen mit Salpetersäure und scheidet das Eisen ab, wie es Bd. II, S. 392 angegeben. Die Filtrate säuert man mit Essigsäure an und fügt Ammon in schwachem Ueberschuss zu. Entsteht dadurch noch ein geringer Niederschlag von Eisenoxydhydrat, vielleicht auch Thonerdehydrat, so filtrirt man denselben ab, löst ihn wieder in Salzsäure, fällt nochmals mit Ammon, säuert die ammoniakalischen Filtrate mit Essigsäure an, fügt essigsaures Ammon zu und fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff. Ein entstehender Niederschlag ist Schwefel-Zink, öfters mit etwas Schwefel-Kobalt und Schwefel-Nickel. Man wägt ihn am besten erst so (Bd. I, 252. 2) und bestimmt in dem gewogenen nicht ganz reinen Schwefelzink die geringen Mengen von Schwefelkobalt und Schwefelnickel, was in diesem Falle durch Behandlung mit verdünnter Salzsäure und Bestimmung des geringen ungelöst bleibenden Rückstandes meist mit genügender Genauigkeit geschehen kann.

Aus der vom Schwefelzink etc. getrennten Flüssigkeit scheidet man das Mangan durch Ammon und Schwefelammonium ab. Das Filtrat verdampft man schliesslich zur Trockne, glüht und bestimmt in einem etwa gebliebenen Rückstand Kalk und Magnesia, wenn solche vorhanden.

Den das Eisenoxyd enthaltenden Niederschlag, beziehungsweise die vereinigten Niederschläge, in welchen sich auch Thonerde finden kann, löst man in Salzsäure, bringt die Lösung auf 500 CC. und bestimmt in 100 CC. Eisen und Thonerde durch Fällung mit Ammon, in 100 bis 200 CC. das Eisen maassanalytisch mittelst Zinnchlorürs (Bd. I, S. 288), oder gewichtsanalytisch nach Bd. I, S. 573. 2.

3. Bestimmung etwa vorhandener Kohlensäure.

Dieselbe wird vorgenommen, indem man eine geeignete Menge des fein zerriebenen Kieses mit ganz verdünnter Salzsäure erhitzt, das Gas erst durch Chlorcalciumröhren, dann durch Röhren mit Kupfervitriolbimsstein und endlich durch gewogene Natronkalkröhren leitet. Die Gewichtszunahme der letzteren gibt die Menge der entwichenen Kohlensäure an. In Betreff der Ausführung vergl. Bd. II, S. 308. d.

4. Bestimmung etwa vorhandener Sauerstoffverbindungen des Eisens.

Gibt ein Kies an Wasser etwas schwefelsaures Eisenoxydul oder an kalte verdünnte Salzsäure Eisenoxyd oder Eisenoxydul ab, ohne dass sich gleichzeitig Schwefelwasserstoff entwickelt, so lassen sich die Sauerstoffverbindungen des Eisens in den betreffenden Lösungen direct bestimmen (Bd. I, S. 272 u. S. 284); ist dies aber nicht der Fall, so muss auf die directe Bestimmung der Sauerstoffverbindungen des Eisens verzichtet und deren Anwesenheit durch Berechnung gefunden werden.

5. Prüfung auf Gold und Silber.

Man röstet eine grössere Menge (etwa 500 Grm.) des Kieses, am besten in einer Muffel, in Ermangelung eines Muffelofens in einem schief gelegten offenen, hessischen Tiegel, bis schweflige Säure nicht mehr entweicht, erhitzt zuletzt zur starken Rothglut, pulvert den Rückstand, erschöpft denselben zunächst mit heissem Wasser und prüft den filtrirten Wasserauszug durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, ob derselbe vielleicht Silber enthält. Eventuell wäre ein nach langem Stehen abgeschiedener geringer Niederschlag von Chlorsilber abzufiltriren (Niederschlag I). Man digerirt darauf den mit Wasser erschöpften Rückstand mit Bromwasser *) längere Zeit im Dunkeln, filtrirt unter Abschluss des Sonnenlichtes und verdampft die Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure, bis alles freie Brom entwichen ist und die Flüssigkeit etwa 200 CC. beträgt. Man versetzt die oft durch Kupfersalze grüne Flüssigkeit mit einer klaren Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul, leitet dann unter

*) Die Anwendung von Bromwasser oder Jodtinctur zur Goldextraction ist zuerst von Skey (Chem. News 22. 245, — Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 221) statt des sonst angewandten Chlorwassers empfohlen worden.

Erwärmen Schwefelwasserstoff ein und lässt mindestens 24 Stunden lang absitzen. Den Niederschlag sammelt man auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn (Niederschlag II). Den mit Bromwasser extrahirten Rückstand erhitzt man im Wasserbade längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium, um etwa vorhandenes Bromsilber zu lösen. Man filtrirt noch heiss in eine Kochflasche ab, wäscht mit heisser Salmiaklösung aus, setzt einige Tropfen Quecksilberchloridlösung zu *), dann etwas Ammoniak, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch ist, endlich Schwefelammonium bis zum Vorwalten. Man verkorkt die Flasche lose, lässt sie an einem warmen Orte stehen, bis der Niederschlag sich völlig abgesetzt hat, sammelt denselben auf einem Filter, wäscht ihn aus und trocknet ihn (Niederschlag III).

Die Niederschläge I, II und III erhitzt man unter einem guten Dunstabzuge, bis die Filter verbrannt sind, und das Schwefelquecksilber sich verflüchtigt hat. Man reibt alsdann den Rückstand, der sämmtliches im Kiesabbrande vorhanden gewesene Gold und Silber enthält, mit etwas entwässertem Borax zusammen, bringt Alles in einen Ansiedescherben, fügt die nöthige Menge reinen Bleies hinzu und verfährt genau nach Bd. II, S. 472. In dem nach dem Abtreiben erhaltenen Goldsilberkorn bestimmt man nach dem Wägen den Gehalt an Gold nach Bd. I, S. 621 (169). Der Gehalt an Silber ergibt sich aus der Differenz.

6. Prüfung auf Thallium.

Ein Thalliumgehalt der Kiese lässt sich oft schon in der Art entdecken, dass man etwas des gepulverten Minerals auf einem befeuchteten Platindraht in die Flamme des Spectralapparates bringt. Die charakteristische, intensiv grüne, mit Ba δ coincidirende Thalliumlinie blitzt alsdann vorübergehend auf. Erhitzt man fein gepulverten thalliumhaltigen Kies bei möglichstem Luftabschluss in einer Röhre zum Rothglühen, so sublimirt mit dem Schwefel Schwefelthallium. Lässt man das Sublimat am Oehr des Platindrahtes fast wegbrennen und prüft alsdann den Rückstand spectralanalytisch, so erscheint die grüne Linie sehr deutlich.

Auch auf nassem Wege lässt sich nach Crookes und Böttger das Thallium mit grosser Empfindlichkeit nachweisen. Man löst das Kiespulver unter Zusatz von möglichst wenig Salpetersäure in Salzsäure, kocht mit schwefligsaurem Natron, bis das Eisenoxyd reducirt ist, und fügt dem Filtrate einen oder zwei Tropfen Jodkaliumlösung zu. Bei Anwesenheit von Thallium entsteht ein hellgelber Niederschlag von Jodthallium. Ich rathe solchen der Sicherheit halber spectralanalytisch zu prüfen.

---

*) Der Zusatz von Quecksilberchlorid hat nur den Zweck, das Absitzen des in der Regel sehr geringen Niederschlages von Schwefelsilber zu befördern.

II. Alleinige Bestimmung des Schwefels.

1. Methode auf trocknem Wege, wobei der Schwefel als schwefelsaurer Baryt gewogen wird.

Obgleich dieselbe in A. 1. bereits genau und vollständig beschrieben ist, so komme ich hier doch nochmals darauf zurück, um zu bemerken, dass man bei alleiniger Bestimmung des Schwefels am besten etwa 0,5 Grm. des bei 100⁰ getrockneten Kieses mit 10 Thln. einer Mischung von 2 Thln. trocknem kohlensaurem Natron*) und 1 Thl. salpetersaurem Kali mischt und das Gemenge mit einer Schicht dieses Gemisches überdeckt, sich auch zum Auskochen des in Wasser unlöslichen Rückstandes einer Lösung von reinem kohlensaurem Natron bedient. Im Uebrigen wird die Methode genau so ausgeführt wie oben, namentlich darf man nie übersehen, die Reagentien zu prüfen, ob sie frei von Schwefelsäure sind und den etwa in Form von schwefelsauren Salzen in den Kiesen enthaltenen Schwefel von dem im Ganzen erhaltenen Schwefel in Abzug zu bringen, wenn es sich darum handelt, die Menge des an Schwermetalle gebundenen Schwefels kennen zu lernen.

Anstatt des Gemenges von Salpeter und kohlensaurem Natron empfiehlt B. Deutecom**) ein chlorsaures Kali enthaltendes Gemisch. Er erhitzt 1 Grm. Schwefelkies mit 8 Grm. eines Gemenges von gleichen Theilen chlorsauren Kalis, kohlensauren Natrons und Chlornatriums in einem grossen bedeckten Porzellantiegel erst langsam bis zur völligen Austrocknung, dann stark bis zum gleichmässigen Schmelzen. Nach dem Erkalten wird die Masse mit siedendem Wasser behandelt, mit dem Niederschlag in einen Messkolben gebracht, absitzen gelassen und in aliquoten Theilen der klaren Lösung die Schwefelsäure bestimmt. — Fr. Böckmann***) empfiehlt etwas andere Verhältnisse, nämlich 0,5 Grm. Pyrit (beziehungsweise 2 Grm. Abbrände) und 25 Grm. einer Mischung von 6 Thln. kohlensaurem Natron und 1 Thl. chlorsaurem Kali.

2. Methoden auf nassem Wege, wobei der Schwefel als schwefelsaurer Baryt gewogen wird.

Diese Methoden bestehen darin, dass man das Pulver der Pyrite mit Königswasser, mit Salzsäure oder Salpetersäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali oder ähnlichen oxydirenden Lösungsmitteln behandelt, so allen an Metalle gebundenen Schwefel in Schwefelsäure überführt und diese aus der das Eisen als Eisenchlorid oder Eisenoxydsalz enthaltenden Flüssigkeit durch Chlorbaryum fällt. Ich habe in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 53 eine eingehende Kritik dieser Methoden mitgetheilt

*) Hier kann kohlensaures Natron anstatt kohlensauren Kalis verwandt werden, weil auf Antimon nicht Rücksicht zu nehmen ist.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 313.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 21. Heft 2.

und gezeigt, dass dieselben zwei Fehlerquellen haben, denn sie liefern einerseits einen mehr oder weniger rothen, Eisenoxyd enthaltenden schwefelsauren Baryt und gestatten andererseits keine ganz vollständige Ausfällung des schwefelsauren Baryts, weil etwas desselben in der sauren, Eisenchlorid enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleibt. Diese beiden Fehlerquellen wirken einander entgegen und gleichen sich bald mehr bald weniger vollständig aus.

Im Allgemeinen lässt sich in dieser Beziehung Folgendes sagen: Erhöhter Gehalt an freier Salzsäure und rasches Abfiltriren steigern das Gelöstbleiben des schwefelsauren Baryts und vermindern seinen Eisengehalt, während ein geringer Gehalt an freier Salzsäure und Abfiltriren nach längerem Stehen das Gelöstbleiben des schwefelsauren Baryts vermindern und seinen Eisengehalt erhöhen. Dabei ist geeignete und gleiche Verdünnung der zu fällenden Flüssigkeit vorausgesetzt. In der Regel fallen die so erhaltenen Resultate zu niedrig aus.

Lunge*) hat in Folge meiner Kritik der Methoden auf nassem Wege die von ihm früher empfohlene Art der Ausführung) etwas modificirt und nach ihm führt man die Schwefelbestimmung auf nassem Wege nunmehr am besten auf folgende Art aus:**

a. Wenn es mehr auf Zeitersparniss als auf absolute Genauigkeit ankommt.

Das höchst fein gepulverte und gebeutelte Mineral (etwa 0,5 Grm.) wird in einem Erlenmeyer'schen Kolben oder einem geräumigen Becherglase, von denen jener mit einem Trichter, dieses mit einem Uhrglase bedeckt wird, mit 50 Thln. eines Königswassers übergossen, welches aus 1 Thl. rauchender Salzsäure und 3 bis 4 Thln. Salpetersäure von 1,36 bis 1,40 specif. Gew. besteht. Tritt nicht sofort Reaction ein, so erwärmt man unter einem guten Dunstabzuge auf dem Wasserbade gelinde, bis eine lebhafte Einwirkung beginnt, worauf man sofort das Gefäss wieder von dem Wasserbade entfernt. Erst wenn die Reaction sehr schwach geworden ist, stellt man Kolben oder Becherglas wieder auf das Wasserbad. Nach höchstens 10 Minuten ist die Aufschliessung in der Regel eine vollständige. Sollte dieselbe auch nach länger fortgesetztem Erwärmen nicht vollständig sein, so setzt man noch etwas Königswasser zu und erwärmt von Neuem. Wird der Zweck auch dadurch nicht vollkommen erreicht oder hat sich Schwefel abgeschieden, so wiederholt man die Aufschliessung mit feiner gepulverter Substanz.

Man dampft jetzt das Ganze mit einem Ueberschusse von Salzsäure am sichersten auf dem Wasserbad zur Trockne, wodurch die Salpetersäure entfernt und etwa löslich gewordene Kieselsäure unlöslich wird, übergiesst den Rückstand nochmals mit etwas Salzsäure, erwärmt und beobachtet,

---

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 19. 421.

**) Lunge, Handbuch der Sodaindustrie, Bd. I, S. 92.

ob noch Königswassergase entweichen. Wäre dies der Fall, so wiederholt man das Abdampfen mit mehr Salzsäure, bis der Zweck erreicht ist. Nachdem durch Abdampfen die freie Salzsäure so gut wie vollständig entfernt ist, fügt man 3 bis 4 Tropfen concentrirte Salzsäure zu, erwärmt, setzt 100 CC. Wasser zu, filtrirt, erhitzt zum Sieden, fällt mit einer ebenfalls zum Sieden erhitzten Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalte (1 : 10), so dass letztere etwas vorwaltet, nimmt von der Lampe weg, lässt den Niederschlag 20 bis 30 Minuten sich absetzen, decantirt durch ein Filter und wäscht viermal hinter einander durch Decantation mit je 100 CC. siedendem Wasser aus, nachdem der im Fällungsglase enthaltene Niederschlag jedesmal vor dem Zusatze des Wassers mit 2 CC. Normalsalzsäure (Bd. II, S. 251) befeuchtet worden war. Man bringt dann den Niederschlag aufs Filter, wäscht vollends aus und verfährt nach Bd. II, S. 453, a. Der Niederschlag bleibt auch nach dem Reinigen mehr oder weniger röthlich.

b. Wenn es weniger auf Zeitersparniss als auf einen hohen Grad von Genauigkeit ankommt.

Man nimmt die Aufschliessung und das Abdampfen mit Salzsäure wie in a. vor, behandelt den Rückstand mit etwas Salzsäure, fügt Wasser zu, versetzt die mässig warme Flüssigkeit mit Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss, filtrirt nach etwa 10 Minuten, wäscht das Eisenoxydhydrat mit siedendem Wasser gründlichst aus, bis eine Probe des Filtrats, mit Chlorbaryum versetzt, auch nach einiger Zeit keine Trübung mehr zeigt. Filtrat und Waschwasser werden mit Salzsäure ganz schwach angesäuert, zum Kochen erhitzt, mit heisser Chlorbaryumlösung in gelindem Ueberschuss versetzt, der Niederschlag durch mehrmaliges Decantiren, dann auf dem Filter ausgewaschen und geglüht. Von einer Reinigung durch Behandlung mit Salzsäure etc. kann unter diesen Verhältnissen, weil keine Salze fixer Alkalien zugegen sind, eher abgesehen werden. Die Resultate nach der Methode b. fielen bei Lunge's Versuchen um 0,18 Proc. Schwefel höher aus als die nach der Methode a. (S. 460) erhaltenen.

Auch die Methoden auf nassem Wege verlangen natürlich, dass man prüft, ob die verwandten Reagentien, insbesondere die Säuren, frei von Schwefelsäure sind. Die Prüfung hierauf kann nur so mit Genauigkeit vorgenommen werden, dass man die Säuren, zuletzt auf dem Wasserbade, ganz verdampft, etwas Wasser in die Schale bringt und die so entstehende Flüssigkeit mit Chlorbaryum prüft.

Zu bemerken ist bei den Methoden auf nassem Wege, dass hierbei der Schwefel etwa vorhandenen schwefelsauren Barytes von vornherein so gut wie vollständig ausgeschlossen wird, — schwefelsaurer Kalk dagegen geht zum Theil und, wenn seine Menge nicht sehr gross ist, ganz in Lösung, der Schwefel des Bleiglanzes wird, weil das entstandene schwefelsaure Bleioxyd grösstentheils ungelöst bleibt, nur zum kleinsten Theile mitbestimmt.

3. Technische Methoden auf nassem Wege, wobei der Schwefel indirect (alkalimetrisch) bestimmt wird.

a. Methode von Pelouze*).

Man mengt 1 Grm. höchst fein zerriebenen Kieses mit 5 Grm. (genau gewogen) vollkommen reinem und wasserfreiem kohlensaurem Natron**), fügt 7 Grm. (annähernd gewogen) chlorsaures Kali und 5 Grm.***) (annähernd gewogen) geschmolzenes oder wenigstens ganz entwässertes Kochsalz zu, mischt genau und erhitzt das Gemenge während 8 bis 10 Minuten nach und nach bis zur dunkeln Rothglut in einem schmiedeeisernen Löffel. Nach dem Erkalten behandelt man 5 bis 6 Mal mit heissem Wasser. Die Lösung bringt man mittelst einer Pipette auf ein Filter. Zuletzt kocht man den Rückstand mit Wasser aus und wäscht ihn auf dem Filter vollends mit siedendem Wasser aus. Filtrate und Waschwasser werden nun auf ihre Alkalinität nach §. 219 oder nach §. 220 geprüft.

Die Berechnung des Schwefelgehaltes im Kiese ergibt sich aus folgender Betrachtung: Zur Neutralisation der ganzen ursprünglich zugesetzten Menge von kohlensaurem Natron würde eine bestimmte Menge einer titrirten Säure erforderlich gewesen sein, zum Neutralisiren der aus der Schmelze mit heissem Wasser ausgelaugten Flüssigkeit gebraucht man natürlich weniger, und zwar in demselben Maasse weniger, als die Menge des zu Schwefelsäure verbrannten Schwefels grösser ist. Es ist daher die Differenz zwischen der Säuremenge, welche dem angewandten kohlensauren Natron entspricht und der zur Neutralisation der Schmelzlauge gebrauchten der Ausdruck für den Schwefel in dem angewandten Kiese, wenn man für 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Schwefel setzt. Von der nach §. 219 bereiteten Probesäure entsprechen 1000 CC. 30,19 Grm. Schwefel, von der nach §. 215 bereiteten Normalsäure entsprechen 1000 CC. 16 Grm. Schwefel.

Der Sicherheit wegen prüft man zuletzt eine Probe des in Wasser unlöslichen Rückstandes der Schmelze durch Behandeln mit Salzsäure etc., ob er schwefelfrei ist.

Das Verfahren erfordert 30 bis 40 Minuten Zeit und liefert Resultate, welche — nach Pelouze's Angabe — nur um 1 bis 1,5 Proc. von dem wahren Gehalte abweichen. Jeder Verlust an kohlensaurem Natron hat zur Folge, dass man den Schwefelgehalt zu hoch findet.

*) Compt. rend. 53. 685, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 249.

**) Sollte solches nicht zur Hand sein, so lässt sich der Versuch auch mit einem nicht ganz reinen kohlensauren Natron ausführen; nur muss man alsdann durch eine besondere Probe ermitteln, wieviel Normalsäure 5 Grm. entsprechen.

***) Die Kochsalzmenge kann man nach der Beschaffenheit der Kiese ändern und sie steigern, bis die Oxydation ohne Feuererscheinung erfolgt.

Bei Anwendung der Methode auf geröstete Kiese bleibt der Zusatz von Kochsalz weg. Man nimmt 5 Grm. gerösteten Kies, 5 Grm. reines wasserfreies kohlensaures Natron und 5 Grm. chlorsaures Kali.

Der in Form schwefelsaurer Salze vorhandene Schwefel macht sich bei diesem Verfahren eben so geltend, wie der an Metalle gebundene.

Auf die Thatsache, dass diese Methode, welche noch immer in nicht wenigen Fabriken im Gebrauch ist, wenig zuverlässige Resultate liefert, ist von Barreswil, Bottomley, Bocheroff, Lunge und mit besonderer Ausführlichkeit von J. Kolb *) hingewiesen worden, und letzterer hat namentlich die Ursachen der Ungenauigkeit kritisch beleuchtet. Die Umstände, dass bei dem Verfahren Chlor entweicht, dass Schwefelsäure aus gebildetem und noch nicht wieder zersetztem schwefelsaurem Eisenoxyd sowie Chlorschwefel entweichen können und dass die Schmelze zuweilen Schwefelnatrium enthält, lassen den alkalimetrischen Titer der Schmelze leicht zu hoch, also den Schwefelgehalt zu niedrig finden, — während andererseits Arsen, welches in arsensaures Natron übergeht, und Kieselsäure, die bei der eintretenden hohen Temperatur zur Bildung unlöslicher natronhaltiger Doppelsilicate Veranlassung gibt, den Schwefelgehalt zu hoch ergeben.

Diese Fehler, welche sich in um so höherem Maasse geltend machen, je weniger Schwefel die Kiese oder deren Abbrände enthalten, werden nach Kolb (wenigstens zum grössten Theil) vermieden, wenn man folgendes Verfahren einschlägt:

b. Methode von J. Kolb (a. a. O.).

Man mischt etwa 1 Grm. Schwefelkies, oder 5 bis 10 Grm. Abbrände im fein zerriebenen Zustande mit 50 Grm. eben so beschaffenem Kupferoxyd und 5 Grm. kohlensaurem Natron und erhitzt. Der Uebergang des Schwefels in schwefelsaures Natron erfolgt nach Kolb ohne dass Schmelzung eintritt, ohne dass ein Umherschleudern der Masse stattfindet und bei einer hinreichend niedrigen Temperatur, so dass eine Zersetzung schwerer zersetzbarer schwefelsaurer Salze oder eine Einwirkung von Kieselsäure auf kohlensaures Natron nicht zu befürchten ist.

Die Berechnung ist wie bei der Pelouze'schen Methode. Ich mache darauf aufmerksam, dass auch bei diesem Verfahren Arsen so wie die äquivalente Menge Schwefel wirkt und dass leicht zersetzbare schwefelsaure Salze, z. B. Gyps, denselben Fehler veranlassen wie bei der Pelouze'schen Methode.

---

*) Journ. de pharm. et de chim. [IV] 10. 401, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 407.

15. Uranverbindungen.

§. 257.

Zur raschen Prüfung der Uranerze auf ihren Urangehalt empfiehlt sich das folgende von A. Patera*) angegebene Verfahren. Die abgewogene Menge des zu prüfenden Erzes wird in Salpetersäure aufgelöst und hierbei ein Ueberschuss an Säure möglichst vermieden. Die saure Lösung verdünnt man mit Wasser, übersättigt sie ohne Weiteres mit kohlensaurem Natron, erhitzt zum Kochen, um das Uranoxyd vollständig in Lösung zu bekommen und etwa entstandene Bicarbonate des Kalkes, Eisenoxyduls etc. zu zersetzen, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit heissem Wasser aus. Das Filtrat, welches ausser Uran nur Spuren fremder Metalle enthält, wird mit Natronlauge gefällt und der orangefarbige Niederschlag von saurem uransaurem Natron (Uranoxyd-Natron) nur wenig ausgewaschen und getrocknet. Der trockne Niederschlag wird vom Filter abgelöst, im Platintiegel geglüht und die Asche des besonders eingeäscherten Filters hinzugegeben. Man bringt nun den Tiegelinhalt auf ein kleines Filter, wäscht ihn aus, trocknet und glüht ihn. Derselbe ist $NaO, 2Ur_2O_3$. 100 Thle. desselben entsprechen nach Patera 88,3 Thln. Uranoxyduloxyd (Ur_3O_4). Die Methode liefert so befriedigende Resultate, dass dieselbe in Joachimsthal bei der Uebernahme von Uranerzen als Einlöseprobe im Gebrauch ist.

Cl. Winkler**), welcher die Methode oft zu prüfen Gelegenheit hatte, spricht sich ebenfalls dahin aus, dass sie richtige und mit der auf andere Weise ausgeführten Analyse so nahe übereinstimmende Resultate liefere, dass man sie unbedenklich als mindestens für die Technik hinreichend genau bezeichnen könne. Etwas zu hohe Resultate erhielt Winkler bei Erzen von starkem Kupfergehalt. Es geht dann stets eine geringe Menge Kupfer in die alkalische Lösung über, welche bei dem nachherigen Zusatz von Aetznatron mit dem Uranoxyd-Natron niedergeschlagen wird.

16. Silberverbindungen.

§. 258.

Die Silberverbindungen, welche in chemischen Laboratorien häufiger zur Untersuchung kommen, sind entweder Silber enthaltende Erze oder Silberlegirungen.

---

*) Dingler's polytechn. Journ. 180. 242, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 228.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 387.

A. Silbererze.

Die Silbererze können auf nassem und trocknem Wege analysirt werden. Handelt es sich nur um die Bestimmung des Silbergehaltes, namentlich um die Bestimmung kleiner Silbermengen, so führen die Methoden auf trocknem Wege meistens am schnellsten und auch am sichersten zum Ziele; sollen aber alle Bestandtheile bestimmt werden, so muss unter allen Umständen der nasse Weg gewählt werden. Man beginnt mit einer genauen qualitativen Analyse und verführt alsdann zur Trennung der einzelnen Metalle nach den Methoden des fünften Abschnittes der ersten Abtheilung. Liefert das Erz beim Behandeln mit Salpetersäure eine alles Silber enthaltende Lösung, so beginnt man mit dieser Behandlung; in anderen Fällen, namentlich bei Analysen von Antimon und Arsen enthaltenden Erzen (des Antimonsilbers, Sprödglaserzes, Rothgültigerzes, Miargyrits, Polybasits, der Fahlerze etc.), ist es vorzuziehen, das Erzpulver im Chlorstrome zu erhitzen und so zunächst die nichtflüchtigen Chlormetalle von den flüchtigen zu trennen, vergl. Bd. I, S. 614 (woselbst auch der zu benutzende Apparat abgebildet und beschrieben ist), Bd. I, S. 626. 8. und §. 261.

Die Untersuchung der Silbererze auf trocknem Wege bewirkt man am sichersten und besten dadurch, dass man das Erz mit reinem Blei einem oxydirenden Schmelzen unterwirft, wobei die das Silber begleitenden Elemente entweder als Oxyde und Säuren verflüchtigt oder — mit Bleioxyd zusammenschmelzend — verschlackt werden. Der Process wird, wenn die Oxydation weit genug vorgeschritten ist, unterbrochen, das noch unoxydirte, alles Silber enthaltende Blei von der Schlacke getrennt und in der Capelle abgetrieben. In Betreff der Einzelnheiten des Verfahrens verweise ich auf §. 259 (Bestimmung des Silbers in Bleiglanz).

B. Silberlegirungen.

Von den Silberlegirungen kommen bei Weitem am häufigsten die Silberkupferlegirungen zur Untersuchung. Dass auch diese auf nassem und trocknem Wege vorgenommen werden kann, und wie die Analyse im einen und anderen Falle ausgeführt wird, ergibt sich aus Bd. I, S. 302 ff. und S. 616. 11.

Hier komme ich auf den Gegenstand aus dem Grunde noch einmal zurück, um dem Bd. I, S. 302 bis 311 Gesagten die Volhard'sche maassanalytische Methode *) zuzufügen, welche sich wie durch Einfachheit und Genauigkeit, so auch durch den Umstand auszeichnet, dass dieselbe — im Gegensatze zum Gay-Lussac'schen Verfahren — die an-

*) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 9. 217, — Ann. d. Chem. 190. 1, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 171, — 17. 482.

nähernde Kenntniss des Silbergehaltes der Legirung nicht voraussetzt. Dieselbe war, als ich den betreffenden Abschnitt des ersten Bandes bearbeitete, noch nicht bekannt.

Die Methode beruht auf der Ausfällung des Silbers als Silberrhodanid aus salpetersaurer Lösung und lässt das beginnende Vorwalten des zur Fällung benutzten Rhodanammoniums oder Rhodankaliums durch die eintretende Eisenrhodanidreaction erkennen.

Zur Darstellung der Titrirflüssigkeit verwendet Volhard Rhodanammonium, Andere, z. B. Lindemann*), ziehen Rhodankalium vor. Beide Salze sind in verdünnter Lösung gleich haltbar. Ein minimaler Chlorgehalt des Rhodansalzes ist bei der Silberbestimmung nicht hinderlich, ein irgend erheblicher Chlorgehalt jedoch sehr störend, und der Grund, aus dem Volhard dem Rhodanammonium den Vorzug gibt, ist der, dass sich dasselbe leichter chlorfrei beschaffen lässt als das Rhodankalium **).

Man löst 7,5 bis 8 Grm. Rhodanammonium (annähernd gewogen) mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit und ermittelt deren Wirkungswerth, indem man sie auf eine Silberlösung von genau bekanntem Gehalte wirken lässt. Zu dem Behufe wägt man genau 10 Grm. chemisch reines Silber ab, löst es in 160 bis 200 CC. reiner Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., vertreibt nach völliger Lösung des Silbers die salpetrige Säure durch längeres Erhitzen vollständig, lässt erkalten, verdünnt auf 1 Liter und pipettirt 50 CC. (enthaltend 0,5 Grm. Silber) heraus. Man verdünnt diese mit etwa 150 CC. Wasser und setzt 5 CC. einer kalt gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun zu; macht sich die Farbe des Eisenoxydsalzes bemerklich, so fügt man noch ein wenig Salpetersäure zu, bis die Farbe des Eisensalzes verschwunden ist. Man lässt jetzt die Rhodanammoniumlösung aus einer Bürette zufliessen. Anfangs entsteht nur ein weisser Niederschlag, der in der Flüssigkeit suspendirt bleibt und diese milchig erscheinen lässt. Bei weiterem Zusatze von Rhodanammonium erzeugen die einfallenden Tropfen eine blutrothe Wolke, die beim Umschwenken rasch verschwindet. Wenn man sich dem Punkte der vollständigen Ausfällung des Silbers nähert, geht das Rhodansilber zu Flocken zusammen und die Flüssigkeit beginnt sich zu klären, ohne jedoch vollständig klar zu werden, so lange sich noch eine Spur Silber in Lösung befindet. Sobald aber alles Silber gefällt ist, setzt sich der flockige Niederschlag ab. Man fährt daher mit dem Zusatze der Rhodanlösung — zuletzt tropfenweise — fort, bis die Flüssigkeit klar geworden ist und einen bei öfterem Umschwenken nicht mehr verschwindenden, möglichst schwachen, licht-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 352.

**) Da das Rhodanammonium aus Materialien dargestellt wird, welche ganz oder nahezu chlorfrei zu sein pflegen, so enthält es in der Regel keine Chlorverbindungen oder doch nur minimale Mengen, von welchen es durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht vollständig befreit werden kann. Das käufliche Rhodankalium enthält immer mehr Chlor als das Ammonsalz (Volhard, a. a. O.).

bräunlichen Farbenton angenommen hat. Die Färbung macht sich am besten bemerklich, wenn man die Flüssigkeit nicht gegen das Licht, sondern vom Fenster abgewendet gegen eine weisse Wand hält. Man wiederholt den Versuch und verdünnt — falls die Resultate übereinstimmen — die Rhodanammoniumlösung auf Grund der erhaltenen Resultate so, dass 50 CC. derselben genau 50 CC. der Silberlösung, somit 1 CC. der Rhodanlösung 0,010 Grm. Silber entsprechen.

Zur Silberbestimmung in Legirungen verfährt man ganz so, wie eben für die Titerstellung der Rhodanlösung angegeben ist. Wendet man genau 1 Grm. der Legirung an, so gibt jeder $^1/_{10}$ CC. der Rhodanlösung 1 pro mille Silber an.

Bei Anwendung der Methode hat man folgende Punkte zu beachten:

1. Salpetrige Säure darf nicht vorhanden sein, weder in der Lösung noch in der Salpetersäure, welche etwa nachträglich zugesetzt wird. Enthält daher die Salpetersäure salpetrige Säure, so entferne man diese durch Auskochen und bewahre die so gereinigte Säure geschützt gegen grelles Licht auf.

2. Die Einwirkung der Rhodanlösung muss in der Kälte erfolgen, denn in der Wärme wird Rhodanwasserstoffsäure durch Salpetersäure zersetzt und die Farbe des Eisenrhodanids zerstört.

3. Die Lösung des Eisenammoniakalauns muss stets in grossem Ueberschuss und in nahezu demselben Verhältnisse zu der Gesammtmenge der Flüssigkeit angewendet werden.

4. Ob die Menge der freien Salpetersäure grösser oder kleiner ist, hat auf das Resultat keinen Einfluss.

5. Anwesenheit von Kupfer hat auf das Resultat keinen störenden Einfluss, so lange der Kupfergehalt der Legirung 70 Proc. nicht übersteigt. Bei an Kupfer reicheren Legirungen wägt man zur Probe eine geeignete Menge reinen Silbers und sorgt, dass der Kupfergehalt in dem Probegewicht (1 Grm.) 0,7 Grm. nicht übersteigt.

6. Quecksilber darf in der Lösung nicht vorhanden sein. Enthält daher eine Legirung Quecksilber, so muss sie zunächst durch Glühen von demselben befreit werden.

7. Palladium macht die Titrirung des Silbers ungenau, indem das Palladium mit als Silber angezeigt wird.

8. Bei Anwesenheit von Nickel oder Kobalt erfordert die Erkennung der Endreaction einige Uebung. Ohne solche setzt man leicht einige Tropfen Rhodanlösung zu viel zu. Titrirt man dann mit Silberlösung vorsichtig zurück, so sieht man die reine Farbe der Nickel- oder Kobaltlösung so plötzlich und so scharf hervortreten, dass man dann auch umgekehrt leicht den Punkt erkennt, wenn die Farbe der Lösung durch die Beimischung der Eisenrhodanidfärbung ins Gelbbräunliche überspielt.

17. Bleiverbindungen.

§. 259.

A. Bleiglanz.

Der Bleiglanz, von allen Bleierzen das verbreitetste und wichtigste, enthält ausser Blei und Schwefel häufig oder zuweilen kleinere oder grössere Mengen von Zink, Kupfer, Antimon, Arsen, Eisen, Silber, Spuren von Gold und gewöhnlich mehr oder weniger in Säuren unlösliche Gangart.

Ich bespreche im Folgenden unter 1. die Bestimmung aller Bestandtheile des Bleiglanzes, unter 2. die alleinige Bestimmung des Bleies darin, unter 3. die Bestimmung des Silbers im Bleiglanz auf trocknem und unter 4. auf nassem Wege.

1. Bestimmung aller Bestandtheile des Bleiglanzes.

a. Man oxydirt eine abgewogene Quantität (1 bis 2 Grm.) mit chlor- und schwefelsäurefreier, ganz starker, rother rauchender Salpetersäure (siehe Bd. I, S. 510. a.). Man bedient sich hierbei einer geräumigen Kochflasche, welche während der Operation mit einem Uhrglase bedeckt wird, und bringt das Röhrchen, in dem man den Bleiglanz abgewogen hat, nicht mit in die Flasche. War die Säure hinlänglich stark, so oxydirt sich aller Schwefel. Nachdem man längere Zeit gelinde erwärmt hat, spült man den Inhalt der Kochflasche in eine Porzellanschale, setzt 3 bis 4 CC. reine concentrirte Schwefelsäure, welche man zuvor mit etwas Wasser verdünnt, hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis alle Salpetersäure verdampft ist. Man verdünnt mit 50 bis 60 CC. Wasser, filtrirt ab, wäscht den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und verdrängt dieses durch Alkohol. Den ablaufenden Alkohol fängt man gesondert auf.

α. Sobald der Rückstand getrocknet ist, glüht und wägt man ihn (Bd. I, S. 315. 3.). Derselbe besteht aus schwefelsaurem Bleioxyd, durch Säure unzersetzter Gangart, Kieselsäure etc. Man erhitzt den Rückstand, oder einen aliquoten Theil desselben, mit Salzsäure zum Kochen, filtrirt nach einiger Zeit die Flüssigkeit ab, doch so, dass der Niederschlag nicht mit aufs Filter kommt, übergiesst von Neuem mit Salzsäure, kocht wieder und fährt so fort, bis alles schwefelsaure Bleioxyd gelöst ist; zuletzt bringt man Alles aufs Filter, wäscht mit siedendem Wasser aus, bis jede Spur Chlorblei entfernt ist, trocknet, glüht und wägt den Rückstand. Zieht man seine Menge von der des oben gewogenen ab, so ergibt sich die Quantität des schwefelsauren Bleioxyds, welche in jenem enthalten war. Anstatt mit Salzsäure kann man das schwefelsaure Bleioxyd auch durch Erhitzen mit einer wässerigen Lösung von weinsaurem oder essigsaurem Ammon, welcher man etwas Ammoniak zusetzt, oder von essigsaurem Natron lösen; auch kann man es durch Digestion mit einer Lösung

von kohlensaurem Natron zunächst in kohlensaures Bleioxyd überführen, dieses auswaschen und dann in verdünnter Salpetersäure lösen. Eines dieser letzteren Mittel zur Trennung des schwefelsauren Bleioxyds von der Gangart muss in dem Falle jedenfalls angewendet werden, wenn zu fürchten ist, dass die Gangart durch Salzsäure angegriffen werden kann.

β. Die schwefelsaure Lösung enthält, wenn das Verfahren richtig ausgeführt worden ist, keine wägbare Spur von Blei mehr. Man findet in ihr die neben dem Blei im Bleiglanze vorhandenen Metalle. Zunächst setzt man, zur Prüfung auf Silber, etwas Salzsäure zu. Entsteht eine Trübung oder ein Niederschlag, so stellt man die Flüssigkeit längere Zeit in die Wärme, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat. Dasselbe ist abzufiltriren und kann nach Bd. I, S. 298 bestimmt werden. Bei sehr kleinen Mengen ziehe ich es aber vor, das Filterchen sammt Chlorsilber in einem Porzellantiegel einzuäschern, den Rückstand noch ein wenig im Wasserstoffstrom zu glühen, die Spur metallischen Silbers in Salpetersäure zu lösen, die Lösung im Tiegel zur Trockne zu verdampfen, den Rückstand in Wasser aufzunehmen und in der Lösung das Silber nach der Pisani'schen Methode (Bd. I, S. 309) zu bestimmen. — In der Regel enthält jedoch der Bleiglanz so wenig Silber, dass eine genaue Bestimmung in 1 bis 2 Grm. des Erzes nicht möglich ist, weshalb zur Silberbestimmung eine grössere Menge nach §. 259. 3. oder 4. behandelt werden muss.

Die bei Zusatz von Salzsäure klar gebliebene oder von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Schwefelwasserstoff. Der Niederschlag enthält meist etwas Schwefelkupfer und Schwefelantimon, zuweilen auch noch andere Schwefelmetalle. Man trennt dieselben, sowie die im Filtrate durch Schwefelammonium fällbaren Metalle (Eisen, Zink etc.) nach den Methoden des fünften Abschnittes der ersten Abtheilung. In Betreff der Trennung des Antimons von Arsen vergl. auch Bd. II, S. 454 u. 455.

b. Zur Bestimmung des Schwefels verwendet man eine neue Portion des fein gepulverten Bleiglanzes und vollbringt dieselbe genau nach dem Bd. I, S. 506 1. a. mitgetheilten Verfahren. Man versäume nicht — wie dort angegeben — die Lösung der Schmelze vor dem Abfiltriren mit Kohlensäure zu behandeln. Zieht man eine Methode auf nassem Wege vor, so ist die Bd. I, S. 512 b. angegebene zu empfehlen.

2. Alleinige Bestimmung des Bleies im Bleiglanz.

Die von F. Stolba*) zur Analyse von Bleisalzen angegebene Methode — Abscheidung des Bleies durch Zink auf nassem Wege — ist von Storer**) und von Mascazzini***) auch zur Bestimmung des Bleies

*) Journ. f. prakt. Chem. 101. 150, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 102.
**) Chem. News Bd. 21, p. 137, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 514.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 491.

in Bleiglanz empfohlen worden. Beide wägen das abgeschiedene Blei als solches, ersterer nach dem Trocknen in einem Strome von Leuchtgas, letzterer nach dem Schmelzen mit einem reducirenden Flussmittel. Jener bringt das Bleiglanzpulver direct mit Salzsäure und Zink zusammen, dieser führt den Bleiglanz erst durch Glühen mit schwefelsaurem Ammon in schwefelsaures Bleioxyd über, bevor er Zink und Salzsäure einwirken lässt. Empfehlenswerth scheinen aber diese Methoden nicht, wenigstens gelangten G. C. Wittstein und A. B. Clark jun.*) bei Prüfung der Storer'schen Methode zu sehr ungünstigen Resultaten, und auch Fr. Mohr**) erhielt bei seinen Versuchen, das abgeschiedene Blei getrocknet oder nach dem Schmelzen mit reducirenden Flussmitteln zu wägen, unbefriedigende Ergebnisse.

Auf die Zerlegung des Bleiglanzes durch Zink gründet aber Fr. Mohr (a. a. O.) folgendes Verfahren zur Bestimmung des Bleies im Bleiglanz. Man wägt etwa 2 Grm. des fein gepulverten Erzes ab, bringt es in eine kleine Porzellanschale oder ein Porzellanstielpfännchen, übergiesst mit gewöhnlicher Salzsäure (von 1,12 specif. Gew.), bedeckt die Schale oder das Pfännchen mit einem convexen Glase und erhitzt, zuletzt zum Kochen. Es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff und Chlorblei scheidet sich aus. Wenn die weitere Einwirkung der Säure aufhört, weil der unzersetzte Bleiglanz von Chlorblei umhüllt und die Salzsäure mit Chlorblei gesättigt ist, fügt man ein Kügelchen Zink hinzu. Es beginnt sogleich eine starke Wasserstoffentwickelung und Blei schlägt sich auf das Zink nieder. Durch gelindes Erwärmen lösen sich immer neue Mengen Chlorblei und werden zersetzt, bis sich endlich kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt und die Flüssigkeit ganz klar und farblos erscheint. Man giesst sie ab und wäscht das Blei mit Wasser***) vollständig aus, was durch blosses Abgiessen leicht zu erreichen ist. Das ausgeschiedene Blei löst man in verdünnter Salpetersäure, filtrirt die Lösung von der ungelöst gebliebenen Gangart ab, dampft sie mit Schwefelsäure ein und verfährt zur Bestimmung des Bleies nach Bd. I, S. 315 α. β.

3. Bestimmung des Silbers im Bleiglanz und Prüfung auf Gold (Verfahren auf trocknem Wege).

Um ganz kleine Mengen von Silber†) und die (nach Percy und Smith††) häufig vorkommenden sehr geringen Spuren von Gold zu finden

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 460.

**) Das. 12. 143.

***) Nach Stolba (Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 103.) eignet sich zum Auswaschen des Bleischwammes destillirtes Wasser nicht, weil dasselbe — auch wenn es vorher ausgekocht und bei Luftabschluss erkaltet ist — etwas Blei löst. Er empfiehlt daher zum Auswaschen die Verwendung von Brunnenwasser.

†) Silberhaltige Bleiglanze enthalten auf den Centner gewöhnlich nur zwischen 1 bis 6, selten über 16 Loth Silber, d. i. in 100 Thln. 0,03 bis 0,18, beziehungsweise 0,50; sehr viele Bleiglanze bleiben aber in ihrem Silbergehalte noch weit unter dem angegebenen Minimum.

††) Phil. Mag. VII, 126, — Journ. f. prakt. Chem. 61. 435.

und zu bestimmen, genügt, wie oben schon erwähnt, die in §. 259. 1. angegebene Methode nicht. Zu dem Ende empfiehlt es sich in der Regel am meisten zunächst einen Regulus zu schmelzen, welcher das Blei des Bleiglanzes ganz oder theilweise, das Silber und Gold aber vollständig enthält, und diesen Regulus alsdann weiter auf trocknem Wege zu behandeln.

Darstellung des Regulus.

a. *Methoden, die sich für silberarme Bleiglanze eignen.*

α. Man menge 20 Grm. des fein gepulverten Bleiglanzes, 60 Grm. wasserfreies kohlensaures Natron und 6 Grm. Salpeter, bringe die Mischung in einen hessischen Tiegel, bedecke sie mit einer etwa 8 mm hohen Schicht abgeknisterten Kochsalzes und schmelze sie, zuletzt bei heller Rothglühhitze, so dass die Schlacke gut fliesst. Nach langsamem Erkalten zerschlage man den Tiegel, platte den Regulus, der rein und compact sein muss, auf dem Amboss aus und reinige ihn durch Auskochen mit Wasser. Man erhält nach Berthier (und eigenen Versuchen) durch dieses Verfahren bei reinem Bleiglanz etwa 75 bis 78 Proc. Blei statt der 86,6, welche er enthält, alles Silber aber findet sich in dem Blei. — Um den hierbei stattfindenden Vorgang zu verstehen, muss man sich erinnern, dass man, beim Zusammenschmelzen von Bleiglanz mit kohlensaurem Natron bei Luftabschluss, Blei und eine Schlacke bekommt, welche aus Schwefelbleischwefelnatrium und schwefelsaurem Natron besteht ($4\,NaO, CO_2 + 7\,PbS = 4\,Pb + 3\,(PbS, NaS) + NaO, SO_3 + 4\,CO_2$). Durch den Zusatz des Salpeters wird das Sulfosalz zersetzt, das Blei abgeschieden, das Natrium und der Schwefel oxydirt.

β. Man menge 20 Grm. gepulverten Bleiglanz, 40 Grm. schwarzen Fluss *) und 5 bis 6 Grm. ganz kleine eiserne Nägel und schmelze das Gemenge in einem hessischen Tiegel bei starker Rothglühhitze. Bei strengflüssiger Gangart setzt man 2 bis 3 Grm. Boraxglas zu. Der Bleiglanz wird zunächst durch das kohlensaure Alkali und die Kohle unter Abscheidung von Blei und Bildung von Schwefelkaliumschwefelblei zersetzt, welches letztere dann bei höherer Temperatur durch das Eisen entschwefelt wird; das Blei scheidet sich geflossen ab. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel und verfährt wie in a. Man achte darauf, dass das Blei keinen Nagel eingeschlossen enthält. Dies Verfahren liefert nach Berthier 72 bis 79 Proc. Blei; aus reinem Bleiglanz lassen sich jedoch bei nicht zu hoher Temperatur 85,5 Proc. ausbringen **).

---

*) Durch Verpuffen von 1 Thl. Salpeter mit $2\frac{1}{2}$ Thln. Weinstein zu erhalten.

**) Probirkunst von Kerl, Leipzig bei A. Felix 1866, S. 155.

b. Methode, welche sich namentlich für silberreiche Bleiglanze eignet (Ansiedeprobe).*

Man bedarf dazu der aus Thon gebrannten Ansiedescherben, Fig. 106, und eines gut ziehenden Muffelofens von zweckmässiger Construction**).

Man mische 4 Grm. des fein gepulverten Erzes mit 32 Grm. silberfreien Bleies***) in einem Ansiedescherben in der Art, dass etwa die Hälfte des Bleies mit dem Erze vermengt und das Gemenge mit dem Reste des Bleies gleichmässig überdeckt wird. Je nach der Natur der Beimengungen sind noch Zuschläge erforderlich, Borax, Quarz oder Glas. Ersteren setzt man dann zu, wenn der Bleiglanz viel Kalk, Magnesia, Zink etc. enthält. Die Quantität des Zusatzes richtet sich nach der Menge der fremden Basen und muss zuweilen bis 2,5 Grm. betragen. Erzen, welche Quarz oder Silicate enthalten, gibt man gar keinen Borax oder nur ein wenig, bis 0,5 Grm., — Erzen, welche keine oder wenig Kieselerde, freie oder gebundene, enthalten, setzt man eine sehr kleine Quantität Glas oder Quarz zu.

Das obige Verhältniss zwischen Erz und Blei kann man als das normale betrachten, bei einem bedeutenden Gehalt an Zinkblende oder Schwefelkies dagegen nimmt man statt 32 Grm. Blei 48 oder 64, und bei Anwesenheit von Kupfer- oder Zinnverbindungen noch mehr.

Fig. 106.



Die beschickten Ansiedescherben werden in die stark rothglühende Muffel (Fig. 110) gestellt und diese, um das Blei schnell in Fluss zu bringen, mit vorgelegten glühenden Kohlen verschlossen. Das Blei geräth in Fluss, das leichtere Erz schwimmt auf seiner Oberfläche und verröstet. Die dabei auftretenden Dämpfe sind je nach der Natur der entweichenden Röstproducte verschieden; Schwefel erzeugt hellgraue, Zink dicke weisse, Arsen graulich weisse, Antimon bläuliche Dämpfe.

Nach 15 bis 20 Minuten hat sich flüssige Schlacke gebildet, welche das geschmolzene Metall, von dem starke Bleidämpfe aufsteigen, an der Peripherie vollständig umgibt. Strengflüssige Proben erfordern wohl 35 Minuten, bis der genannte Punkt erreicht und die Oberfläche glatt geworden.

Man nimmt jetzt die Kohlen aus der Oeffnung der Muffel weg, schliesst die Züge des Ofens und lässt das Blei durch die zutretende Luft

---

*) Vergl. das sehr empfehlenswerthe Werk: „Bodemann's Anleitung zur Probirkunst," bearbeitet von Kerl, 2. Aufl., Clausthal 1857, S. 287. Ferner: Metallurgische Probirkunst von Kerl, Leipzig, bei A. Felix, 1866, S. 241, — Probirkunst von C. A. M. Balling, Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn 1879, S. 299.

**) Die Einrichtung solcher übergehe ich hier, sie findet sich genau beschrieben in den eben angeführten Werken über Probirkunst.

***) In Laboratorien stellt man dasselbe am bequemsten dar durch Fällung von Bleizuckerlösung mit Zink.

sich so weit oxydiren, dass die entstandenen Schlacken das Metall ganz oder fast ganz überdecken, dann gibt man noch einmal 5 Minuten lang ein starkes Feuer, um die Schlacken recht dünnflüssig zu machen. Der Process der Verschlackung erfordert in der Regel eine halbe, höchstens eine ganze Stunde.

Man nimmt jetzt die Proben mittelst einer geeigneten etwa 3 Fuss langen Zange (Fig. 107) aus der Muffel und giesst Metall und Schlacke in den mit Röthel oder Kreide ausgestrichenen Einguss eines angewärmten Ausgiessbleches von Eisen oder Kupfer *).

Fig. 107.



Fig. 108.



Die erhaltene Bleilegirung muss einen einzigen Regulus darstellen und sich leicht von der Schlacke trennen. Man hämmert den Regulus so, dass man ihn leicht mit der etwa drei Fuss langen Zange (Fig. 108) fassen und später so auf die Capelle setzen kann, dass er keine hervorstehenden Ecken zeigt.

Bei der beschriebenen Operation wird anfänglich das Erz geröstet und Bleiglätte erzeugt, welche letztere die Schwefelmetalle zerlegt, indem sie den Schwefel zu schwefliger Säure oxydirt und die Metalle abscheidet; ausserdem löst das gebildete Bleioxyd die anwesenden Erden und fremden Oxyde und führt sie in die Schlacke über.

Bestimmung des Silbers in dem silberhaltigen Bleiregulus.

Die Bestimmung des Silbers in dem Regulus kann auf nassem und auf trocknem Wege geschehen. In chemischen Laboratorien, in welchen man nicht immer passende Muffelöfen hat, zieht man häufig den nassen Weg vor (s. §. 259, 4. a.), während in metallurgischen Laboratorien der trockne Weg (das Abtreiben auf der Capelle, Cupelliren) der allein betretene ist**).

Man bedarf zu dieser Operation kleiner, aus Knochenasche gepresster Capellen oder Cupellen (Fig. 109), welche gegenwärtig leicht käuflich zu beziehen sind. Obgleich 1 Gewichtstheil Capellenmasse das Oxyd von 2 Gewichtstheilen Blei einzusaugen vermag, so rechnet man doch in der Regel nur darauf, dass sie das Oxyd von 1 Thl. Blei aufzunehmen hat; somit darf der Regulus nicht viel schwerer sein als die Capelle. Sobald die Muffel (Fig. 110 a. f. S.) bis auf den halben Boden weissglüht, ist sie

Fig. 109.

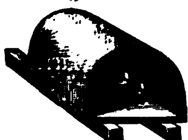


*) Es ist dies ein Eisen- oder Kupferblech mit halbkugelförmigen Vertiefungen von 3 bis 6 cm Durchmesser.

**) Ich entnehme die Beschreibung dieser interessanten und wichtigen Operation dem oben angeführten Bodemann-Kerl'schen Werke.

zum Abtreiben geeignet. Man setzt dann die leeren Capellen ein, und schiebt sie allmählich nach hinten, bis sie hellrothglühend geworden sind; denn es ist erforderlich, dass die nunmehr einzutragende Bleilegirung rasch zum Schmelzen kommt, weil sonst kleine Bleitheilchen leicht am oberen Capellenrande hängen bleiben. Ist der Ofen sehr heiss, so kommen die Proben bald ins Treiben, sonst legt man in die Muffelöffnung glühende Kohlen, um sie rascher ins Treiben zu bringen. Sobald die Oberfläche des Bleies in Bewegung gekommen ist (treibt), schliesst man die Züge des Ofens und lässt in der Oeffnung der Muffel nur eine kleine Kohle liegen. Es gilt jetzt, die Proben richtig und bei möglichst niedriger Temperatur zu treiben, denn treibt man zu heiss, so nimmt die Capelle mit der Glätte etwas Silber auf. Eben so sehr muss aber auch eine zu niedrige Temperatur vermieden werden, bei welcher das Blei zu treiben aufhört (Erfrieren der Probe). Bringt man eine erstarrte Probe auch später wieder ins Treiben, so sind doch ihre Resultate nicht zuverlässig.

Fig. 110.



Ist das Blei im richtigen Treiben, so erhebt der von der Probe aufsteigende Bleirauch sich langsam schlängelnd bis in die Mitte der Muffel, und am Rande der röthlichbraun glühenden Capelle bildet sich ein Ring von kleinen undeutlichen Bleioxydkrystallen (Federglätte). Verschwindet der Bleirauch gleich über den Capellen, glühen diese hellroth, und entsteht keine Federglätte, so geht es zu heiss. Steigt der Bleirauch bis oben ans Muffelgewölbe, und erscheint der Rand der Capelle dunkelbraun, so geht's zu kalt und die Probe erfriert leicht.

Gegen das Ende des Treibens muss die Temperatur wieder erhöht werden, weil das Metallkorn um so strengflüssiger wird, je mehr der Silbergehalt in ihm zunimmt, auch die letzten Bleitheile nur bei etwas erhöhter Temperatur vollständig in Glätte übergehen und von der Capelle eingesogen werden. Man darf aber die Hitze nicht zu früh steigern und sie nur nach und nach wieder erhöhen, jedoch nie so stark, dass der Rand von Federglätte wieder zum Flusse kommt. Endlich verschwinden die letzten netzförmigen Glättereste von der Metalloberfläche, das Regenbogenfarbenspiel hört zugleich damit auf, das Silberkorn wird in seiner Reinheit sichtbar, die Probe blickt. Man lässt sie langsam erstarren, um das Spratzen des Silbers, welches durch das heftige Entweichen des vom geschmolzenen Silber absorbirten Sauerstoffs bedingt ist, zu vermeiden.

Das Silberkorn muss auf der Oberfläche vollkommen glänzend sein, halbkugelförmig bis rund und silberweiss erscheinen, sich mit einer geeigneten kleinen Zange leicht von der Capelle ablösen lassen, sich auch da, wo es auf dieser aufsass, nach dem Abbürsten rein und silberweiss, wenn auch nicht glänzend, zeigen. Körner, welche durch Risse oder Vertiefungen in der Capelle entstandene Anhängsel haben, sind zu verwerfen, da die letzteren bleihaltig sind. Nach geschehener Reinigung wird das

Silberkorn gewogen. War das zugesetzte Blei nicht absolut frei von Silber, so muss eine Correction angebracht werden, indem man den Silbergehalt des Bleies bestimmt und in Rechnung bringt.

Nach dem Wägen kann man das Silberkorn auf einen Goldgehalt prüfen und diesen wenn möglich nach Bd. I, S. 621 (169) bestimmen.

Ein kleiner Silberverlust findet beim Cupelliren immer statt. Aus den Versuchen von Burbidge Hambly*) ergibt sich, dass derselbe mit dem Verhältnisse wächst, in welchem das Blei zum Silber steht; bei 1 Silber : 1 Blei betrug derselbe, auf 1000 Thle. Silber berechnet, 5,5, bei 1 Silber : 15 Blei, 16,2, bei 1 Silber : 35 Blei, 18,8.

4. Bestimmung des Silbers im Bleiglanz auf nassem Wege.

a. Man stellt nach §. 259, 3. a. α. oder β. einen alles Silber enthaltenden Bleiregulus dar, reinigt denselben aufs Beste, löst ihn in chlorfreier mässig verdünnter Salpetersäure, verdünnt die Lösung stark und versetzt sie dann mit etwas sehr verdünnter Salzsäure oder auch mit einer Chlorbleilösung. Man stellt die trübe gewordene Flüssigkeit in die Wärme, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat, filtrirt es ab, wäscht es aufs Beste mit siedendem Wasser aus und bestimmt es schliesslich als metallisches Silber (Bd. II, S. 469, β.). Die Methode gab mir bei nicht zu kleinen Silbermengen befriedigende Resultate (Anal. Belege 91), bei äusserst geringen aber lässt sie sich nicht mehr anwenden, weil ganz kleine Spuren von Chlorsilber in der viel salpetersaures Bleioxyd enthaltenden Flüssigkeit gelöst bleiben (Hampe**). In Betreff der Concentration des Silbers im Blei vergl. Bd. II, S. 480, 14.

b. Man behandelt die salpetersaure Lösung des Regulus nach der Pisani'schen Methode, Bd. I, S. 309 u. 310. Man beachte wohl, dass die Schwefelsäure, welche man zum Ausfällen des Bleies anwendet, und der kohlensaure Kalk, welcher zum Abstumpfen der Säure gebraucht wird, ganz frei von Chlorverbindungen seien. Erfahrungen habe ich in Betreff dieser Methode nicht.

c. C. A. M. Balling***) empfiehlt folgende Methode, bei welcher die Darstellung eines Regulus wegfällt. Man mengt 2 bis 5 Grm. des fein gepulverten Bleiglanzes mit dem drei- bis vierfachen Gewichte eines aus gleichen Theilen kohlensaurem Natron und salpetersaurem Kali bestehenden Gemenges, bringt in einen entsprechend grossen Porzellantiegel, bedeckt denselben, erhitzt ihn bis zum Schmelzen seines Inhaltes und rührt diesen mit einem heissen Glasstabe gut um. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in eine Porzellanschale, weicht die Schmelze mit Wasser auf, entleert den Tiegelinhalt in die Schale, erwärmt, filtrirt,

*) Chem. Gazette 1856, p. 185, — Chem. Centralblatt 1857, S. 509.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 221.
***) Chem. Centralbl. 1879, S. 490.

wäscht aus, bringt in die Schale zurück, löst das das Silber enthaltende Bleioxyd in verdünnter reiner Salpetersäure, verdampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, dem man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, erwärmt, filtrirt die Lösung in einen Kolben, wäscht mit heissem Wasser aus, lässt abkühlen, setzt Eisenammoniakalaunlösung zu und titrirt das Silber nach der Volhard'schen Methode mit Rhodanammoniumlösung (vergl. Bd. II, S. 466). Die Rhodanammoniumlösung sei so verdünnt, dass 1 CC. einem Cubikcentimeter einer Silberlösung entspricht, welche 1 Grm. Silber im Liter enthält. 1 CC. der Rhodanammoniumlösung entspricht alsdann einem Milligramm Silber. Aus eigener Erfahrung kenne ich diese Methode noch nicht.

B. Bleisorten.

Das metallische Blei kommt in sehr verschiedenen Zuständen der Reinheit zur Untersuchung. Ich bespreche im Folgenden die Analyse des raffinirten Bleies (Weichbleies), des Werkbleies und des Hartbleies.

a. Analyse des raffinirten Bleies (Weichbleies).

Dasselbe enthält 99,96 bis 99,99 metallisches Blei, somit nur höchst geringe Mengen anderer Metalle, namentlich Silber, Kupfer, Wismuth, Cadmium, Antimon, Arsen, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink und Mangan.

Erste Methode*).

1. Man schneidet das zu analysirende Blei in grössere Stücke, bearbeitet die Oberfläche eines jeden mit einem ganz blanken Messer bis dieselbe vollkommen rein und blank erscheint, erwärmt die Stücke mit verdünnter Salzsäure, wäscht sie mit heissem Wasser ab und trocknet sie rasch. Unterliesse man diese Reinigung, so wäre zu fürchten, dass durch äusserlich anhaftende Unreinigkeiten die Genauigkeit der Resultate wesentlich beeinträchtigt würde.

2. Man wägt genau 200 Grm. der nach 1. gereinigten Bleistücke ab und löst sie in einer geräumigen 1 bis 1$^1/_2$ Liter fassenden Kochflasche in reiner verdünnter Salpetersäure, von welcher man etwa 500 CC. von 1,2 specif. Gew. gebraucht, unter Zusatz von soviel Wasser (etwa 500 CC.), dass sich kein salpetersaures Bleioxyd ausscheiden kann. Die Auflösung unterstützt man durch geeignete Erwärmung; unnöthiger Ueberschuss von Salpetersäure ist zu vermeiden. Die Lösung lässt man 12 bis 24 Stunden stehen.

Da 200 Grm. Blei 310 Grm. salpetersaures Bleioxyd liefern und 1 Thl. des letzteren etwa 2 Thle. Wasser zur Lösung erfordert, so kann, wenn man etwa 1 Liter Lösung hat, salpetersaures Bleioxyd nicht auskrystallisiren.

---

*) R. Fresenius, Ueber die Analyse der Weichbleie oder raffinirten Bleie, Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 148.

Ist dies doch der Fall, so ist es die Folge eines grösseren Salpetersäureüberschusses, denn in verdünnter Salpetersäure löst sich bekanntlich salpetersaures Bleioxyd weit schwieriger als in Wasser.

3. In der Regel (d. h. bei allen reineren Weichbleien) sind und bleiben die Lösungen vollkommen klar. Nur bei Bleien, welche an Antimon etwas reicher sind, bildet sich sogleich oder beim Stehen ein mehr oder weniger bedeutender weisser Niederschlag. Diesen minder gewöhnlichen Fall behandle ich unter 15 besonders; hier setzen wir voraus, dass die Lösung klar geblieben ist.

4. Man bringt die Lösung vollständig in einen 2 Liter fassenden Messkolben, fügt 115 Grm. (etwa 62 bis 63 CC.) vollkommen reine concentrirte Schwefelsäure — annähernd gemessen oder gewogen — hinzu, lässt erkalten, füllt bis zur Marke, schüttelt aufs Beste und lässt absitzen. Die zugesetzte Schwefelsäure ist so berechnet, dass ungefähr 10 bis 12 Grm. Schwefelsäurehydrat im Ueberschuss sind. Nachdem das gefällte schwefelsaure Bleioxyd sich klar abgesetzt hat, zieht man die klare oder fast klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers ab, den man zuvor mit ein wenig derselben gefüllt hat. Es gelingt auf diese Weise mehr als 1750 CC. abzuziehen. Selbstredend kann man dieses Abziehen auch durch ein Abfiltriren durch ein trocknes Filter ersetzen. Jene Methode verdient aber den Vorzug, weil sie jede Verunreinigung ausschliesst. Von der klaren oder fast klaren Flüssigkeit misst man genau 1750 CC. ab und verdampft sie unter einem ganz reinlichen Dunstabzuge und ohne Bedeckung mit Papier, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe auftreten, ein Zeichen, dass die Salpetersäure entwichen ist. Man lässt erkalten, fügt etwa 60 CC. Wasser zu, filtrirt die geringe Menge ausgeschiedenen schwefelsauren Bleioxyds auf einem kleinen, mit Salzsäure und Wasser vollkommen ausgezogenen Filterchen ab und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus.

5. Der so erhaltene geringe Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd enthält häufig geringe Antheile von Säuren des Antimons. Man löst ihn in Salzsäure, verdünnt mit mindestens zehn Mal so viel Schwefelwasserstoffwasser als man Salzsäure zum Auflösen verwandt hat, erwärmt und behandelt mit Schwefelwasserstoffgas. Nach dem Absitzen filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, breitet das Filter in einer Schale aus und behandelt den Niederschlag kurze Zeit nahe der Siedehitze mit einer Lösung von reinem Schwefelkalium oder Schwefelammonium unter Zusatz einer geringen Menge reinen Schwefels. Man filtrirt ab, wäscht aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und lässt den entstehenden Niederschlag sich in gelinder Wärme absetzen.

6. In die in 4. erhaltene schwefelsaure Lösung, welche nöthigenfalls mit Wasser auf etwa 200 CC. verdünnt wird, leitet man, während dieselbe auf etwa 70° C. erhitzt wird, Schwefelwasserstoff, bis der Niederschlag sich absetzt, lässt alsdann 12 Stunden in gelinder Wärme stehen, filtrirt auf einem kleinen Filterchen ab und wäscht aus. Mit Filtrat und Wasch-

wasser verfährt man nach 9., den kleinen Niederschlag aber erhitzt man mit Schwefelkaliumlösung unter Zusatz einer Spur Schwefel wie in 5. Das Schwefelkalium enthaltende Filtrat säuert man mit Salzsäure an und lässt den entstehenden Niederschlag sich in gelinder Wärme absetzen.

7. Den in Schwefelkalium unlöslich gebliebenen, die Metalle der fünften Gruppe enthaltenden kleinen Niederschlag behandelt man — nachdem man das Filterchen in einer kleinen Schale ausgebreitet hat — mit verdünnter Salpetersäure (etwa 1 Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und 2 Wasser) in einer der Siedhitze nahen Temperatur. Nachdem sich der Niederschlag gelöst hat, filtrirt man, wäscht das Filterchen aus, trocknet es, äschert es ein, verdampft die salpetersaure Lösung, in welche man die Filterasche gebracht hat, unter Zusatz von 2 CC. verdünnter Schwefelsäure, bis die Salpetersäure entwichen ist, setzt etwas Wasser zu, filtrirt die Spur schwefelsauren Bleioxyds, welche sich ausgeschieden haben wird, ab, neutralisirt fast mit reiner Kalilauge, setzt dann kohlensaures Natron und etwas von Schwefelkalium freies Cyankalium zu und erwärmt gelinde. Entsteht ein Niederschlag, so löst man denselben nach dem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure und bestimmt in der Lösung das Wismuth durch Fällung mit kohlensaurem Ammon und Wägen als Oxyd. Die von dem Wismuthniederschlage abfiltrirte oder aber klar gebliebene Cyankalium enthaltende Lösung versetzt man mit etwas weiterem Cyankalium, dann mit einigen Tropfen Schwefelkalium. Entsteht ein Niederschlag, so kann derselbe Schwefelcadmium und Schwefelsilber enthalten. Man filtrirt ihn ab, löst ihn in verdünnter heisser Salpetersäure, fällt etwaiges Silber mit einigen Tropfen Salzsäure aus, verdampft das Filtrat fast zur Trockne und untersucht, ob man durch kohlensaures Natron Cadmium zu fällen vermag. Eventuell ist dasselbe als Oxyd zu bestimmen. Am besten löst man den gut ausgewaschenen Niederschlag in Salpetersäure, verdampft, glüht und wägt den Rückstand. Die vom Schwefelsilber und Schwefelcadmium abfiltrirte oder aber durch Schwefelkalium klar gebliebene Flüssigkeit verdampft man unter Zusatz von etwas Schwefelsäure und Salpetersäure, auch einiger Tropfen Salzsäure, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden ist, fällt die klare oder nöthigenfalls filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff, bestimmt das Kupfer als Sulfür (Bd. I, S. 334) und controlirt die Bestimmung — wenn die Menge sehr gering — durch Maassanalyse, indem man das Schwefelkupfer wieder in Salpetersäure löst, die Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne bringt, und das schwefelsaure Kupferoxyd durch Jodkalium zersetzt (Bd. I, S. 335 a.).

Wenn kein Cadmium zugegen, ist die Trennung des Wismuths vom Kupfer durch Ammon und kohlensaures Ammon einfacher; ist aber jenes zugegen, was man in der Regel nicht wissen kann, so erschwert man sich dadurch die Analyse, weil man dann das Cadmium theils in dem Niederschlage bei dem Wismuth, theils in der Lösung bei dem Kupfer erhalten kann. Man vergesse nie die saure Kupferlösung, vor dem letzten Fällen mit Schwefelwasserstoff, mit Salzsäure auf Silber zu prüfen, weil man

sonst leicht durch Schwefelsilber verunreinigtes Kupfersulfür erhalten kann.

8. Die in 5. und 6. aus den Schwefelkaliumlösungen durch Ansäuern mit Salzsäure erhaltenen Niederschläge filtrirt man auf einem kleinen Filterchen ab, löst sie noch feucht in einem Ueberschuss von Kalilauge, behandelt mit Chlorgas und trennt und bestimmt Antimon und Arsen nach dem Verfahren von Bunsen (s. Bd. II, S. 454 u. 455). Das Schwefelantimon kann zweckmässig in einem Asbestfilterröhrchen gesammelt, nach Bd. I, S. 355 behandelt und als schwarzes Dreifachschwefelantimon gewogen werden.

9. Das in 6. erhaltene, mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat wird, nachdem es, falls es mehr als 500 CC. betragen sollte, eingedampft worden ist, in einer Kochflasche mit Ammon eben alkalisch gemacht, dann mit Schwefelammonium versetzt. Die bis in den Hals gefüllte Flasche verstopft man und lässt sie mindestens 24 Stunden stehen. Man filtrirt jedenfalls erst dann, wenn sich der geringe Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Das Filtrat säuert man mit Essigsäure eben an, setzt essigsaures Ammon zu und lässt es in gelinder Wärme eindampfen, damit sich — wenn es noch geringe Spuren in Schwefelammonium gelösten Schwefelnickels enthält — diese mit dem niederfallenden Schwefel ausscheiden. Nach dem Absitzen filtrirt man diesen Schwefel ab.

10. Den in 9. abfiltrirten, durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag behandelt man unmittelbar nach dem Abfiltriren und auf dem Filterchen mit einer Mischung von etwa 6 Thln. Schwefelwasserstoffwasser und 1 Thl. Salzsäure von 1,12 specif. Gew., so zwar, dass man die durchgelaufene Flüssigkeit wiederholt zurückgiesst. Es gelingt so, das Schwefeleisen und Schwefelzink zu lösen, während Schwefelnickel und Schwefelkobalt zurückbleiben. Dieses Filterchen und das in 9. erhaltene, welches nickelhaltigen Schwefel enthalten kann, äschert man zusammen ein, behandelt mit etwas Königswasser, verdampft bis auf einen kleinen Rest, macht mit Ammon eben alkalisch, fügt etwas kohlensaures Ammon zu, filtrirt und erhitzt das ammoniakalische Filtrat mit etwas überschüssiger reiner Kalilauge in einer Platinschale, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Scheiden sich wägbare Flocken aus, so filtrirt man sie ab, wäscht aus, trocknet, äschert ein, glüht, wägt und untersucht mit dem Löthrohre, ob dem Nickeloxydul Kobaltoxydul beigemengt war.

11. Das in 10. beim Behandeln des Schwefelammoniumniederschlages mit ganz verdünnter Salzsäure erhaltene Filtrat concentrirt man durch Abdampfen, zuletzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure, fällt mit Ammon, filtrirt nach dem Erwärmen die Flöckchen von Eisenoxydhydrat ab, löst sie wieder in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon, wäscht aus, trocknet, äschert ein und wägt das Eisenoxyd. Zur Controle kann man es mit etwas saurem schwefelsaurem Kali schmelzen, mit Zink reduciren und das Eisenoxydul mit übermangansaurem Kali maassanalytisch bestimmen.

12. Das von dem Eisenoxydhydrat abgelaufene Filtrat versetzt

man mit etwas Schwefelammonium und lässt mindestens 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Scheiden sich wägbare Flöckchen aus, so filtrirt man diese ab, wäscht aus und behandelt sofort auf dem Filterchen mit verdünnter Essigsäure, um etwa beigemengtes Schwefelmangan auszuziehen. Bleiben Spuren von Schwefelzink auf dem Filter, so führt man sie zum Behufe der Wägung am besten nach der Volhard'schen Methode in Zinkoxyd über (vergl. Bd. II, S. 362). Die essigsaure Lösung aber verdampft man bis auf einen kleinen Rest und versucht dann durch etwas Kalilauge etwa vorhandenes Mangan auszufällen.

13. Bei der Berechnung der bis jetzt bestimmten Bestandtheile ist nicht zu vergessen, dass sich die gefundenen Mengen nicht auf 200 Grm. Blei, sondern auf 179 Grm. beziehen. Zu dieser Zahl führt die Erwägung, dass der bis zur Marke gefüllte Zweiliterkolben 45 CC. schwefelsaures Bleioxyd und 1955 CC. Lösung enthielt und man von dieser nur 1750 CC. verwendete, denn 1955 CC. : 200 Grm. = 1750 CC. : 179,03 oder rund 179 Grm.

14. Die Bestimmung des Silbers*) führt man am besten durch Cupelliren aus (Bd. II, S. 473 u. 474), weil sich aus der salpetersauren Lösung des Bleies äusserst geringe Spuren von Silber durch Salzsäure nicht mehr ausfällen lassen, vergl. Bd. II, S. 475. 4. a. Da manche Weichbleie, z. B. die Oberharzer raffinirten Bleie (Hampe) nur 0,0005 Proc. Silber enthalten, so muss man 200 Grm. derselben abtreiben, um 1 mg Silber zu erhalten. Ist man zum Cupelliren so grosser Bleimengen nicht eingerichtet, so kann man nach Merrick**) die Bleimenge dadurch reduciren, dass man das Blei in einem ziemlich geräumigen hessischen Tiegel in Fluss bringt und die Hälfte des Bleigewichts salpetersaures Kali einträgt. Man steigert dann die Hitze, bis der Tiegel bis zum Rande weissglühend ist, rührt dessen Inhalt mit einem spitzen Eisenstabe um, nimmt ihn aus dem Feuer, bevor er vom Bleioxyde durchgefressen ist, lässt ihn erkalten und zerschlägt ihn. Auf diese Weise lässt sich das Silber im Blei so concentriren, dass auch Bestimmungen des ersteren auf nassem Wege möglich werden.

15. Schliesslich sei noch des Falles erwähnt, der bei Bleien eintritt, welche etwas mehr Antimon enthalten. Bei diesen bildet sich schon beim Auflösen oder beim Stehenlassen der Lösung ein weisser Niederschlag von Antimonoxyd und antimonsaurem Antimonoxyd, der aber auch Arsen und Spuren anderer Metalle enthalten kann. Man filtrirt ihn ab, wäscht

---

*) Die Ursache der Differenzen bei Bestimmung des Silbergehaltes in Bleibarren ist oft in der ungleichmässigen Vertheilung des Silbers in den Barren zu suchen. Dasselbe sammelt sich in den früher erstarrten Partien mehr als in länger flüssig gebliebenen an, weshalb die äusseren und oberen Partien reicher als die mittleren und unteren sind. Schweitzer, Zeitschr. f. anal. Chem. 16. 504, fand aus diesem Grunde in einem Bleibarren Differenzen von 79,83 Unzen (mittlere Partie) bis 104,54 Unzen (lange Seite oben) in 1 Ton Blei.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 494.

aus, löst in Salzsäure, verdünnt mit Weinsteinsäure enthaltendem Wasser zu genau 100 CC., nimmt davon im Verhältniss 1955 : 1750 (s. oben 13.), also 89,5 CC., fällt diese mit Schwefelwasserstoff und verarbeitet den erhaltenen Niederschlag zusammen mit dem in 6 besprochenen durch Fällung mit Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag.

16. Fänden sich in Weichbleien ausser den Metallen, auf welche der obige Gang Rücksicht nimmt, noch andere, so ist er natürlich in entsprechender Weise zu modificiren.

17. Die Bleimenge ergibt sich aus der Differenz. Eine directe Bestimmung des Bleies vorzunehmen, hat keinen Zweck, da eine solche zur Controle der Richtigkeit der Bestimmung der fremden Metalle in keiner Weise beitragen würde.

Zweite Methode, von W. Hampe *).

1. Das sorgfältig gereinigte Metall wird auf einem polirten Stahlamboss mit einem polirten Stahlhammer zu dünnen Platten ausgeschlagen, und diese mittelst einer Scheere in kleine Stäbchen zerschnitten. Zur Bestimmung der im Blei enthaltenen fremden Metalle, mit Ausnahme des Silbers, werden 400 Grm. verwendet. Man löst je 200 Grm. in einem grossen zu bedeckenden Becherglase in einer Mischung von $^1/_2$ Liter Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und $^1/_2$ Liter Wasser und gibt alsdann zu den noch heissen klaren Lösungen zur Fällung des Bleies je 70 CC. reine concentrirte Schwefelsäure, welche man vorher mit etwas Wasser verdünnt hatte. Man lässt erkalten und giesst die klare Flüssigkeit aus beiden Bechergläsern so weit als möglich in eine Porzellanschale ab, die vereinigten Niederschläge aber wäscht man mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, und zwar entweder durch 8- bis 10maliges Decantiren oder auf einem Absaugetrichter, dessen Platinconus mit einem ganz kleinen Filter versehen ist. Die Waschwasser werden durch Einkochen concentrirt, zu der abgegossenen Flüssigkeit gefügt und schliesslich alles eingedampft und erhitzt, bis der grösste Theil der Schwefelsäure entfernt ist.

2. Man vermischt jetzt die in 1. erhaltene rückständige Masse nach dem Erkalten mit Wasser, wobei sich noch etwas schwefelsaures Bleioxyd abscheidet, kocht die stark saure Flüssigkeit einige Zeit, damit nicht basisch schwefelsaures Wismuthoxyd bei dem Bleisulfat bleibe, setzt einen Tropfen Salzsäure zu, um das Silber auszufällen, filtrirt und wäscht mit verdünnter Schwefelsäure aus.

3. Den in 2. erhaltenen Niederschlag, der etwas antimonsaures Bleioxyd beigemengt enthält, kocht man mit Schwefelkaliumlösung und filtrirt. Die Lösung heisse A.

*) Zeitschr. f. das Berg-, Hütten- und Salinenwesen in dem preussischen Staate, 18. 195, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 215.

4. Die in 2. erhaltene, vom schwefelsauren Bleioxyd und Chlorsilber abfiltrirte Lösung behandelt man wie bei der ersten Methode (6. und 7.), um die Metalle der fünften und sechsten Gruppe zu fällen. Man erhält dabei ein die Metalle der vierten Gruppe enthaltendes Filtrat und einen Niederschlag. Bei Behandlung des letzteren mit Schwefelkaliumlösung aber resultirt ein darin unlöslicher Rückstand und eine den Rest des Antimons und das Arsen enthaltende Schwefelkaliumlösung (B.).

5. Aus den beiden in 3. und 4. erhaltenen Lösungen A. und B. fällt man die Schwefelmetalle durch verdünnte Schwefelsäure, entfernt den Schwefelwasserstoff durch Abdampfen, filtrirt und wäscht mit Wasser aus, dem man etwas salpetersaures Ammon und einige Tropfen Salpetersäure zugemischt hat (weil das Schwefelantimon beim Auswaschen mit reinem Wasser leicht trübe durchs Filter geht). Dem Niederschlag entzieht man erforderlichenfalls durch Schwefelkohlenstoff einen Ueberschuss von Schwefel, löst ihn in frisch bereitetem starkem Schwefelammonium, verdampft die Lösung im Wasserbade, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in mässiger Wärme und trennt Arsen und Antimon nach Bd. I, S. 635 (204). Das Schwefelantimon, welches man aus der von der arsensauren Ammon-Magnesia abfiltrirten Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ausfällt, löst man nach dem Auswaschen in warmem, frisch bereitetem Schwefelammonium, verdunstet die Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel, anfangs bei nur ganz mässiger Wärme auf dem Wasserbade, oxydirt den Abdampfungsrückstand durch rauchende Salpetersäure, glüht und wägt das erhaltene antimonsaure Antimonoxyd.

6. Die Trennung der Metalle der fünften Gruppe, aus deren Schwefelmetallen der in 4. erhaltene, in Schwefelkaliumlösung unlösliche Rückstand besteht, geschieht wie bei der ersten Methode (7.), doch zieht es Hampe vor, die kohlensauren Salze des Wismuths und Cadmiums in heisser Salpetersäure zu lösen, die Lösungen in gewogenen Porzellantiegelchen zu verdampfen, die Rückstände zu glühen und die so erhaltenen Oxyde zu wägen.

7. Aus dem in 4. erhaltenen Filtrate fällt man nach dem Eindampfen und nach Zusatz von Ammoniak bis zur alkalischen Reaction die Metalle der vierten Gruppe mit Schwefelammonium, kocht, falls die Flüssigkeit durch gelöstes Schwefelnickel braun ist, bis die Bräunung verschwunden, filtrirt, wäscht erst mit Wasser, dann mit Alkohol aus, entfernt beigemengten Schwefel durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff und trennt Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan und Zink wie bei der ersten Methode (9. bis 12.). Eventuell trennt man Kobalt und Nickel mittelst salpetrigsauren Kalis.

8. Die Bestimmung des Silbers geschieht durch Cupellation.

b. Analyse des Werk- und Hartbleies.

Das Werkblei enthält etwa 95 bis 99 Proc. Blei, — 0,01 bis 0,18 Silber und etwas grössere Mengen der sonstigen Metalle, welche bei der Analyse des Weichbleies in Betracht gezogen worden sind, — das Hartblei unterscheidet sich von den anderen Bleisorten vor Allem durch einen relativ grossen Antimongehalt, der etwa zwischen 2 und 6 Proc. schwankt. Zur Analyse des Werkbleies verwendet man je nach dem Grade der Reinheit 50 bis 200 Grm., zu der des Hartbleies genügen 5 bis 10 Grm. Man behandelt beide Bleisorten mit einer Mischung von gleichen Theilen Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und Wasser in der Wärme, bis alles Lösliche gelöst ist, verdünnt mit Wasser, lässt absitzen und filtrirt den stets bleibenden, weissen, der Hauptsache nach aus Sauerstoffverbindungen des Antimons und antimonsaurem Bleioxyd bestehenden Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen trennt man den Niederschlag von dem Filter ohne dieses zu zerstören, durch vorsichtiges Abspritzen oder durch Trocknen und Abreiben, verdampft im ersten Falle das den Niederschlag enthaltende Wasser in einem Porzellantiegel und schmelzt den Niederschlag mit 3 bis 4 Thln. Schwefelleber bei bedecktem Tiegel. Die Schmelze löst man in heissem Wasser, filtrirt durch das zuerst benutzte Filter und verarbeitet sowohl die aus der Sulfosalzlösung durch verdünnte Schwefelsäure zu erhaltende Fällung, als auch den in Schwefelleberlösung unlöslichen, nach Hampe aus Schwefelblei, Schwefelsilber und Schwefelwismuth bestehenden Niederschlag zusammen mit den aus der schwefelsauren Lösung zu erhaltenden analogen Niederschlägen.

Aus der salpetersauren Lösung fällt man das Blei durch in mässigem Ueberschuss zuzusetzende Schwefelsäure, lässt den Niederschlag sich absetzen, giesst die Lösung ab, wäscht den Niederschlag durch Decantiren oder auf dem Saugfilter aus (siehe a. zweite Methode 1.) und verdampft, bis der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure verjagt ist. Den Schalenrückstand behandelt man nun nach Hampe am besten also: Man fügt etwas Wasser und Salzsäure zu, kocht auf, lässt erkalten, fügt Alkohol zu, filtrirt nach 12 Stunden und wäscht mit salzsäurehaltigem Alkohol. Man erhält auf diese Weise alles Arsen, Antimon, Kupfer, Wismuth, Cadmium, Eisen etc. neben kleinen Mengen Blei in Lösung. Man lässt den Alkohol verdunsten, fällt mit Schwefelwasserstoff, trennt die Metalle der fünften und sechsten Gruppe durch Schmelzen mit Schwefelkalium und bestimmt alsdann die einzelnen nach den beim Weichblei angegebenen Methoden. — Wählt man zur Trennung des Antimons vom Arsen das Verfahren von Bunsen, so empfiehlt es sich, weil die Antimonmenge relativ gross ist, das erst gefällte Schwefelantimon nochmals in Kalilauge zu lösen und die Trennung zu wiederholen, um das Schwefelantimon ganz arsenfrei zu erhalten. Die Bestimmung des Eisens, Zinks und Silbers bewirkt man ebenfalls wie in a.

C. Bleioxyde und Bleisalze.

Die im Handel vorkommenden Bleioxyde und Bleisalze, als Massicot, Glätte, Bleiweiss, schwefelsaures Bleioxyd, bieten bei der Analyse keine Schwierigkeiten; die Analyse der Mennige und die der unreineren Bleizuckersorten verlangt aber eine kurze Besprechung.

a. Mennige.

Die Mennige kommt in technischen Laboratorien öfters zur Analyse, und es handelt sich dabei keineswegs bloss um die Nachweisung von Verunreinigungen und Verfälschungen, sondern namentlich auch um Feststellung des Verhältnisses, in dem das Bleihyperoxyd zum Bleioxyd steht. — Die in Säuren unlöslichen Verunreinigungen bleiben zurück, wenn man die Mennige unter Zusatz von etwas Weingeist, Zucker oder Oxalsäure in verdünnter Salpetersäure löst. Bringt man die salpetersaure Lösung auf ein bestimmtes Volumen, so kann man einen Theil zur qualitativen Prüfung auf gelöste fremde Metalle, einen anderen zur quantitativen Bestimmung des Bleies nach Bd. I, S. 315, 3. benutzen. Ein etwaiger Gehalt an Kohlensäure lässt sich nach Bd. I, S. 449 unter Verwendung einer grösseren Menge von Mennige bestimmen, wobei man zum Austreiben der Kohlensäure Salpetersäure verwendet. Den Gehalt an Bleihyperoxyd aber kann man wie das Manganhyperoxyd im Braunstein bestimmen und zwar sowohl mittelst Oxalsäure und Schwefelsäure nach Bd. II, S. 380 und 385, als auch jodometrisch nach Bd. II, S. 386. b.

Zur raschen und für die Praxis genügend genauen Werthbestimmung der Mennige endlich hat Fr. Lux*) das folgende Verfahren angegeben, welches ebenfalls auf der Einwirkung von Oxalsäure auf Bleihyperoxyd, also auf der Gleichung $PbO_2 + 2(C_2O_3, HO) = PbO, C_2O_3 + 2CO_2 + 2HO$ (in welcher die Oxalsäure als einbasische Säure betrachtet ist) beruht. Kennt man die anfangs zugefügte Oxalsäure und bestimmt man nach vollendeter Einwirkung die unzersetzt gebliebene, was nach Lösung des oxalsauren Bleioxyds in Salpetersäure durch eine Lösung von übermangansaurem Kali leicht geschehen kann, so findet man aus der Differenz die zersetzte Oxalsäure und somit, da 1 Aeq. C_2O_3 einem Aequivalent Bleihyperoxyd entspricht, auch die Menge des letzteren.

Man bedient sich zweckmässig einer $^1/_5$ Normaloxalsäurelösung, welche somit 12,6 Grm. krystallisirte Oxalsäure im Liter enthält, und einer gleichwerthigen Lösung von übermangansaurem Kali, von welcher demnach 1 CC. einem Cubikcentimeter der Oxalsäurelösung entspricht

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 153.

(Bd. I, S. 277 u. 278); 2,07 Grm. der zu untersuchenden Mennige (der fünfzigste Theil des Bleiäquivalentes, ausgedrückt in Grammen) werden in einer etwa 300 CC. fassenden Porzellanschale mit 20 bis 30 CC. verdünnter Salpetersäure (von 1,2 specif. Gew.) übergossen und unter Umrühren gelinde erwärmt. Nach einigen Minuten ist die Mennige in sich lösendes Bleioxyd und ungelöst bleibendes Bleihyperoxyd zerlegt. Man setzt nun 50 CC. der Oxalsäurelösung zu und erhitzt zum Sieden. Das Bleihyperoxyd wird sofort zerlegt und gelöst, während unlösliche Beimengungen (Schwerspath, schwefelsaures Bleioxyd, Thon, Sand, Eisenoxyd, grössere Mengen von Gyps) ungelöst bleiben. Man erhält die Flüssigkeit, ohne einen ungelöst gebliebenen Rückstand davon zu trennen, im Sieden und setzt sofort 5 bis 10 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis zu. Sobald diese entfärbt sind, fügt man von derselben weitere Antheile zu, bis alle in der Lösung enthaltene Oxalsäure zersetzt ist. Man betrachtet die Titration als beendigt, wenn die durch 2 Tropfen der Lösung des übermangansauren Kalis bewirkte Rosafärbung innerhalb $^1/_2$ Minute nicht völlig verschwunden ist. (Setzt man anfangs die Lösung des übermangansauren Kalis nur tropfenweise zu, so verläuft die Zersetzung der Oxalsäure nur sehr langsam.) Die Anzahl der Cubikcentimeter der verbrauchten Lösung von übermangansaurem Kali werden von 50 abgezogen; die Differenz ergibt das als Hyperoxyd vorhandene Blei in Procenten.

Nachdem die Flüssigkeit durch einen Tropfen Oxalsäurelösung entfärbt ist, wird dieselbe mit Ammoniak bis fast zur Neutralität, dann mit essigsaurem Ammon oder essigsaurem Natron in genügender Menge versetzt und das Blei mittelst einer Lösung von chromsaurem Kali nach der Bd. I, S. 319 b. angegebenen Methode maassanalytisch bestimmt. Zieht man von dem Gesammtblei das als Hyperoxyd vorhandene ab, so erhält man das in der Mennige als Oxyd enthaltene. Die Bestimmung des Hyperoxydes wird durch keine der etwa vorhandenen Verunreinigungen oder Verfälschungen der Mennige beeinträchtigt; die des Bleies aber lässt sich in angegebener Weise nur bei Abwesenheit von kohlensaurem Baryt (der jedoch fast nie in der Mennige gefunden werden dürfte) ausführen.

b. Bleizucker.

Im Handel kommen ausser dem krystallisirten, fast reinen Bleizucker, dessen Beschaffenheit und Zusammensetzung sich meist ohne quantitative Analyse beurtheilen lässt, auch Bleizuckersorten vor, in Betreff derer dies nicht gesagt werden kann und welche je nach ihrer Bereitungsweise bald mehr, bald weniger Bleioxyd und Essigsäure enthalten; dahin gehört namentlich der sogenannte amorphe weisse Bleizucker sowie der gelbe und braune Bleizucker (welche Sorten durch Auflösen von Glätte in aus Holzessig bereiteter, nicht ganz reiner Essig-

säure, beziehungsweise in rectificirtem oder rohem Holzessig, dargestellt werden).

Alle Bleizuckersorten können nun in einfacher Weise nach einem von mir ermittelten Verfahren*) durch geeignete Combination von Gewichts- und Maassanalyse analysirt werden. Das Princip der Methode ist das folgende:

Löst man den zu untersuchenden Bleizucker in einem Messkolben in Wasser und fügt Normalschwefelsäure in geringem Ueberschuss zu, so hat man alles Bleioxyd als schwefelsaures Bleioxyd im Niederschlag und alle Essigsäure sammt dem geringen Ueberschuss der Schwefelsäure in Lösung. Füllt man den Messkolben bis zur Marke und fügt dann noch so viel Wasser hinzu als dem Volum des schwefelsauren Bleioxyds (welches man — da die Bleioxydgehalte der Bleizucker nur in gewissen Grenzen schwanken — mit hinlänglicher Genauigkeit beurtheilen kann) entspricht, so hat man die oben genannten Säuren in einem bekannten Flüssigkeitsvolumen. Bestimmt man nun in einer abgemessenen Menge der klar abgesetzten Flüssigkeit den Schwefelsäureüberschuss durch Chlorbaryum, so lässt sich die Menge des Bleies leicht berechnen; denn da die Gesammtmenge der Schwefelsäure bekannt war und der in Lösung gebliebene Theil bestimmt worden ist, so ergibt die Differenz den mit Bleioxyd in Verbindung getretenen Antheil und somit — wenn man für 1 Aeq. dieser Schwefelsäure 1 Aeq. Bleioxyd in Rechnung bringt — auch die Menge des letzteren.

In gleich einfacher Weise lässt sich auch die Menge der Essigsäure (sammt den geringen Mengen von Propionsäure, Buttersäure etc.) ermitteln; denn bestimmt man die Cubikcentimeter Normalnatronlauge, welche man zur Neutralisirung eines abgemessenen Theiles der die Essigsäure etc. und den Schwefelsäureüberschuss-enthaltenden Flüssigkeit gebraucht, und zieht davon die ab, welche zur Sättigung des zuvor gefundenen Schwefelsäureüberschusses erforderlich sind, so bleiben die, welche der Essigsäure etc. entsprechen, übrig und somit lässt sich die Menge der letzteren leicht berechnen.

Für den Gebrauch empfiehlt sich das Verfahren in folgender einfachen Form: Man bedarf dazu eines Halbliterkolbens, der nicht nur da, wo er 500 CC. fasst, sondern auch da, wo er 501,3 CC. fasst, eine Marke hat.

Wäge 10 Grm. des zu untersuchenden Bleizuckers ab, löse denselben in dem Halbliterkolben in Wasser, setze 60 CC. Normalschwefelsäure zu, fülle den Kolben bis an die obere 501,3 CC. entsprechende Marke, verschliesse den Kolben mit einem Kautschukstopfen, schüttle gut um und lasse absitzen.

1. Nimm 100 CC. der klaren Lösung, bestimme die Schwefelsäure darin mittelst Chlorbaryums, berechne die Menge auf 500 CC., ziehe die

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 30.

sich ergebende Quantität ab von 2,400 Grm. Schwefelsäure (dem Gehalte der 60 CC. Normalschwefelsäure) und berechne aus dem Reste die ihm äquivalente Menge Bleioxyd. Da diese sich auf 10 Grm. bezieht, so erhält man durch Multiplication mit 10 die Procente.

2. Nimm weitere 100 CC. der klaren Lösung, versetze sie mit einigen Tropfen Lackmustinctur, füge Normalnatronlauge zu bis neutral, berechne die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter auf 500 CC., ziehe davon ab die Anzahl der Cubikcentimeter Natronlauge, welche der in den 500 CC. Lösung noch enthaltenen und in 1. gefundenen Schwefelsäure entsprechen, und berechne aus dem Reste die in den 10 Grm. Bleizucker enthaltene Essigsäure.

18. Quecksilberverbindungen.

§. 260.

A. Quecksilbererze.

Die Analyse der Quecksilbererze bedarf kaum einer besonderen Besprechung, da alles Erforderliche in den §§. 118, 162, 163 und 164 mitgetheilt ist. In der Regel führt das §. 118 1. a. angeführte Verfahren der Quecksilberbestimmung am besten und sichersten zum Ziele. Es mag aber hier noch der Methode von A. Eschka*) zur Bestimmung des Quecksilbers in seinen Erzen Erwähnung geschehen, welche ein relativ rasches Arbeiten ermöglicht und für technische Zwecke — namentlich bei Prüfung armer Erze — noch genügend genaue Resultate liefert.

Man bedarf dazu eines Porzellantiegels mit ebenem, nöthigenfalls abgeschliffenem Rande, auf welchen ein stark concaver, mit ebenem Rande versehener Deckel aus Goldblech gut schliessend passt. Man bringt das zu prüfende gepulverte Erz in den Tiegel und zwar verwendet man etwa 5 Grm., wenn die Erze 1 bis 10 Proc., 2 Grm., wenn sie 10 bis 30 Proc. und 1 Grm., wenn sie über 30 Proc. Quecksilber enthalten. Man vermengt das Erzpulver mit etwa dem halben Gewicht reiner, namentlich auch fettfreier, Eisenfeile mit Hülfe eines Glasstäbchens, überdeckt das Gemenge mit einer 0,5 bis 1,0 cm hohen Lage Eisenfeile gleichmässig, wägt den Golddeckel, legt ihn auf den Tiegel, füllt die genügend tiefe Höhlung des Golddeckels zur Abkühlung desselben mit destillirtem Wasser und erhitzt nun den Tiegel mittelst einer Flamme, deren Spitze den unteren Theil desselben umspült, zehn Minuten lang. Ein so lange fortgesetztes Erhitzen genügt, um alles Quecksilber aus dem Erze zu verflüchtigen und dem Golddeckel zuzuführen. Man nimmt jetzt den Deckel ab, giesst das Wasser aus demselben, spült den an der convexen Seite befindlichen Quecksilberspiegel mit Alkohol ab, trocknet bei 100° und

*) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1872, No. 9, — Dingler's polyt. Journ. 204. 47, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, 344.

wägt nach vollständigem Erkalten im Exsiccator. Die Gewichtszunahme des Deckels entspricht dem Gewichte des in der untersuchten Erzprobe enthaltenen Quecksilbers. Das Wägen des Golddeckels geschieht in der Art, dass man demselben einen Porzellantiegel als Unterlage gibt und diesen jedesmal mitwägt.

Nach vollendeter Probe erhitzt man den Deckel unter einem guten Dunstabzuge anfangs sehr gelinde, später zum starken Glühen, um ihn vom Quecksilber zu befreien und zur nächsten Probe vorzubereiten. Das Gewicht des Deckels ändert sich bei wiederholtem Gebrauche nur sehr wenig, wenn beim Ausglühen die nöthige Vorsicht beobachtet wird.

Haben sich bei der Probe grössere Quecksilbermengen verflüchtigt, so erhält man ein dünnflüssiges Amalgam, welches sich beim Neigen des Deckels hin und her bewegt. Tritt dieser Fall ein, so muss man natürlich den zum Abspülen verwendeten Alkohol sammeln, um kein Quecksilber zu verlieren.

Aus den Belegen Eschka's ergibt sich, dass man bei dem genannten Verfahren stets etwas zu niedrige Resultate erhält. Der Verlust betrug z. B. bei 0,083 Grm. Zinnober in der Probe 0,002 Grm. Quecksilber, bei 0,2855 Grm. Zinnober in der Probe 0,005 Grm. Quecksilber.

B. Metallisches Quecksilber.

Die Analyse käuflichen Quecksilbers bietet gewisse Schwierigkeiten, weil man bedeutende Mengen desselben in Arbeit nehmen muss, um die oft nur in sehr geringen Quantitäten beigemischten fremden Metalle finden und bestimmen zu können. Nach meinen Erfahrungen *) lässt folgender Weg das Ziel gut erreichen.

1. Man löst in einem Glaskolben 100 Grm. des zu prüfenden Quecksilbers in reiner, mässig starker, überschüssiger Salpetersäure auf und erhitzt längere Zeit zum gelinden Sieden, um das anfangs gebildete Oxydul vollständig in Oxyd überzuführen. Bleibt hierbei ein unlöslicher Rückstand, so filtrirt man denselben ab, schmelzt ihn nach dem Auswaschen und Trocknen mit etwas Schwefelleber, behandelt die Schmelze mit Wasser, filtrirt etwaiges Schwefelblei etc. ab und säuert die Lösung mit Salzsäure an.

Man filtrirt nach dem Absitzen durch ein Asbestfilterröhrchen, wäscht aus, trocknet und erhitzt im Chlorstrom (Bd. I, S. 631, 2. a.). Die in der Vorlage erhaltenen Chlormetalle fällt man mit Schwefelwasserstoff und hebt die Fällung einstweilen auf, den Inhalt des Filterröhrchens aber behandelt man mit Königswasser und prüft die Lösung auf Gold (Bd. I, S. 350, b. β.).

2. Die saure Lösung des salpetersauren Quecksilberoxyds dampft

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 343.

man unter Zusatz von 56 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure, welche man zuvor mit 120 Grm. Wasser verdünnt hat, in einer Porzellanschale zur Trockne und setzt das Erhitzen fort, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist. Man verdünnt den Rückstand mit Wasser und spült das Ganze in eine 3 bis 4 l enthaltende Stöpselflasche. Man hat jetzt in derselben das Quecksilber theils als schwefelsaures Oxyd gelöst, theils als basisch-schwefelsaures Oxyd ausgeschieden. Beigemengt sind alle fremden Metalle in Gestalt gelöster oder ungelöster schwefelsaurer Salze.

3. Man versetzt den Inhalt der Flasche mit Ammon bis zu alkalischer Reaction, dann mit so viel Schwefelammonium, dass dasselbe stark vorwaltet und digerirt 24 Stunden lang in gelinder Wärme unter häufigem Umschütteln. Die über dem dichten schwarzen Niederschlage stehende Flüssigkeit muss gelb gefärbt sein und stark nach Schwefelammonium riechen. Wäre dies nicht der Fall, so müsste noch etwas gelbes Schwefelammonium zugesetzt und die Digestion verlängert werden. Man filtrirt durch ein grosses glattes Filter die schwefelammoniumhaltige Lösung, in welcher die Metalle der sechsten Gruppe (Antimon, Zinn, Arsen etc.) enthalten sind, von dem dichten, schwarzen Schwefelquecksilberniederschlage ab und wäscht denselben mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zusetzt.

4. Die Schwefelammonium enthaltende Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, fügt die oben (siehe 1) aufbewahrte, aus der Lösung der im Chlorstrom verflüchtigten Chlormetalle erhaltene Fällung hinzu, lässt sie 2 bis 3 Tage stehen, zieht die über dem ausgeschiedenen, grossentheils aus Schwefel bestehenden Niederschlag stehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers klar ab und sammelt den Niederschlag auf einem Filter. Nachdem er mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen, behandelt man denselben mit Schwefelkohlenstoff. Den hierbei in der Regel bleibenden Rückstand behandelt man nochmals in der Wärme mit Schwefelammonium, um Spuren von Quecksilber und Kupfer möglichst zu entfernen, und bestimmt im Filtrate Zinn, Antimon und Arsen, wenn solche vorhanden, nach einer der in §. 165 angegebenen Methoden. In Betreff einer zweckmässigen Scheidung von Arsen und Antimon vergl. auch Bd. II, S. 454, b.

5. In der in 4. erhaltenen, von dem ausgeschiedenen Schwefel und den Schwefelmetallen der sechsten Gruppe getrennten Flüssigkeit würde man auf Alkalien und alkalische Erden zu prüfen haben, falls man vermuthen könnte, dass deren Metalle im Quecksilber vorhanden gewesen sind.

6. Den in 3. erhaltenen Niederschlag von Schwefelquecksilber etc. sammt etwaigen Spuren von Schwefelblei, Schwefelkupfer und Schwefelquecksilber, welche man in 1 und in 4 abgeschieden hat, spritzt man in eine Kochflasche ab. Wurde dabei sehr viel Wasser verwandt, so lässt man absitzen, filtrirt die überstehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter ab und spritzt dessen geringen Inhalt zum Hauptniederschlag. Zu dem etwa 500 CC. betragenden Kolbeninhalte setzt man 50 CC. reine Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und etwa 1 Grm. salpetersaures Ammon und erhitzt eine

Stunde lang zum gelinden Sieden. Man lässt die Flüssigkeit sich klären, filtrirt, wäscht aus, verdampft die salpetersaure Lösung bis auf einen kleinen Rest, verdünnt und fällt etwa vorhandenes Silber durch wenige Tropfen verdünnter Salzsäure. Die klar gebliebene oder nach längerem Stehen vom Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man unter Zusatz reiner überschüssiger Schwefelsäure, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, verdünnt, erhitzt, filtrirt das ausgeschiedene schwefelsaure Bleioxyd ab, wäscht erst mit schwefelsäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol aus und bestimmt das Blei nach Bd. I, S. 315, *a. β.* Die von dem schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Flüssigkeit fällt man nach Zusatz von etwas Salzsäure mit Schwefelwasserstoff und bestimmt in dem entstehenden Niederschlag Wismuth, Kupfer und Cadmium, falls diese sämmtlich zugegen sind, wie Bd. II, S. 478, 7. angegeben.

7. Die von dem in 6. durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man in einer fast damit gefüllten Kochflasche mit Ammon, Salmiak und Schwefelammonium, lässt 24 Stunden stehen und bestimmt in dem nach dieser Zeit entstandenen Niederschlage die Metalle der vierten Gruppe, namentlich Zink. Das Eisen, welches man hier findet, kann nur dann als aus dem Quecksilber stammend angenommen werden, wenn alle Reagentien und die Filter absolut eisenfrei waren.

8. Schliesslich glühe man eine Probe des mit kochender verdünnter Salpetersäure erschöpften und getrockneten Schwefelquecksilbers unter einem guten Dunstabzuge in einem Porzellantiegel. War gut gearbeitet worden, so darf kein Rückstand bleiben.

9. Liefert Quecksilber beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure eine Quecksilberchlorid enthaltende Lösung, so enthält das Quecksilber Quecksilberoxyd. Die Menge desselben ergibt sich aus dem Quecksilbergehalt der salzsauren Lösung.

19. Kupferverbindungen.

A. Kupfererze.

§. 261.

Von den Kupfererzen bedürfen diejenigen, welche metallisches Kupfer, Kupferoxydul, Kupferoxyd oder Kupfersalze enthalten, keiner besonderen Besprechung; in Betreff der complicirteren Analyse der geschwefelten Kupfererze (des Kupferkieses, Buntkupfererzes, Kupferglanzes etc.) wie der Antimon und Arsen in grösseren Mengen enthaltenden Kupfererze (der Fahlerze etc.) sind detaillirtere Angaben zweckmässig.

I. Methoden zur vollständigen Analyse.

a. Geschwefelte Kupfererze.

Die geschwefelten Kupfererze, von denen der Kupferkies am häufigsten zur Analyse kommt, enthalten immer oder fast immer Kupfer, Eisen, Schwefel und Gangart. Ob noch weitere Metalle (Nickel, Kobalt, Zink, Mangan, Arsen, Antimon, Silber etc.) zugegen sind, muss eine qualitative Analyse lehren.

Das höchst fein gepulverte Mineral trocknet man bei 100° C.

1. Den Gehalt an Schwefel bestimmt man am besten nach der beim Schwefelkies (Bd. II, S. 453, 1. u. 459, 1.) angegebenen Methode.

2. Zur Bestimmung des Kupfers, Eisens und der Gangart behandelt man etwa 1 Grm. in einem schief liegenden langhalsigen Kolben mit concentrirter Salpetersäure, setzt nach einiger Zeit starke Salzsäure zu, digerirt bis zu völliger Zersetzung und verdampft bei gelinder Hitze bis fast zur Trockne. Hat die zugesetzte Salzsäure nicht hingereicht, alle Salpetersäure zu entfernen, so fügt man eine neue Menge Salzsäure zu und verdampft nochmals wie angegeben. Man fügt zum Rückstand Salzsäure, erwärmt, verdünnt mit Wasser, filtrirt, trocknet, glüht und wägt die ungelöst gebliebene Gangart.

War dem Erze Bleiglanz beigemengt, so kann der Rückstand schwefelsaures Bleioxyd enthalten. Dasselbe müsste dann vor dem Trocknen und Glühen durch Digestion mit essigsaurem oder weinsaurem Ammon entfernt werden.

Die salzsaure Lösung verdünnt man, fällt heiss mit Schwefelwasserstoff, filtrirt nach dem Absitzen, wäscht das Schwefelkupfer mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, breitet das Filter in einer Schale aus, erwärmt mit Schwefelnatriumlösung, verdünnt, filtrirt, wäscht aus, löst das Schwefelkupfer in Königswasser, verdünnt, filtrirt, äschert die ausgewaschenen Filter ein, behandelt die Asche ebenfalls mit etwas Königswasser, concentrirt die das Kupfer enthaltenden Lösungen stark, fügt Ammon zu, bis die freie Säure abgestumpft ist, dann kohlensaures Ammon, lässt längere Zeit in gelinder Wärme stehen, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, fällt heiss mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Kupfer nach Bd. I, S. 334. 3. a.

Die von dem zuerst durch Schwefelwasserstoff erhaltenen, noch unreinen Schwefelkupfer abfiltrirte Flüssigkeit dampft man ein, oxydirt mit Salpetersäure, fällt das Eisen nach Bd. I, S. 575 (82) und bestimmt es in der salzsauren Lösung des Niederschlages entweder nach Bd. I, S. 573, 2. oder maassanalytisch nach Bd. I, S. 288, α.

3. Zur Bestimmung der in geringer Menge vorhandenen Bestandtheile behandelt man etwa 10 Grm. des fein gepulverten Erzes mit rauchender Salpetersäure, verdampft, um die Salpetersäure zu entfernen,

mit etwas im Ueberschuss zugesetzter Schwefelsäure, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, lässt erkalten, fügt Wasser zu, erwärmt, filtrirt in eine gewogene, etwa 1 l fassende Kochflasche und wäscht den Rückstand mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Man hat alsdann etwa anwesendes Blei als schwefelsaures Bleioxyd im Rückstand. Man extrahirt dasselbe mit einer heissen Lösung von mit etwas Ammoniak versetztem essigsaurem Ammon und bestimmt das Blei in der Lösung durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Ueberführung des Schwefelbleies in schwefelsaures Bleioxyd. Den mit essigsaurem Ammon erschöpften Rückstand erhitzt man mit Salzsäure, verdünnt, filtrirt zu der erst erhaltenen schwefelsauren Lösung, fällt diese — gleichgültig ob sie klar geblieben oder etwa durch ausgeschiedene geringe Mengen von Chlorsilber getrübt worden ist — heiss mit Schwefelwasserstoff, fügt Wasser zu bis die Kochflasche fast gefüllt ist, mischt, lässt längere Zeit sich absetzen und wägt. Da man das Gewicht der leeren Kochflasche und aus 2. das Gewicht des Schwefelkupfers kennt, so ergibt die Differenz das Gewicht der in der Flasche enthaltenen Lösung. Man zieht von der Lösung mittelst eines Hebers so viel ab, als sich klar abziehen lässt und wägt die Flasche mit Rückstand wieder. Man filtrirt die Flüssigkeit, deren Gewicht man nun kennt, wenn dieselbe nicht absolut klar sein sollte, kocht den so erhaltenen aliquoten Theil der Lösung unter Zusatz von Salpetersäure, fällt dann mit im Ueberschuss zugesetztem Ammon, löst den etwas ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure, fällt das Eisen nochmals als basisches Salz nach Bd. I, S. 575 (82), prüft, ob das Filtrat bei Zusatz von Ammon etwa noch einen Niederschlag von Thonerdehydrat gibt und bestimmt in der eventuell vom Thonerdeniederschlag abfiltrirten, mit Essigsäure angesäuerten Lösung Nickel, Kobalt, Zink und Mangan, wenn solche vorhanden, wie in Bd. II, S. 404, 8. In den durch Fällung mit kohlensaurem Ammon und eventuell mit Ammon erhaltenen Niederschlägen bestimmt man etwa vorhandene Thonerde nach Bd. I, S. 573 (78). Da die erhaltenen Gewichte der Thonerde, des Nickels, Kobalts etc. nur aus einem Theile der Lösung stammen, so vergesse man nicht, die erhaltenen Werthe auf die ganze Lösung zu berechnen.

Zu dem in der gewogenen Kochflasche gebliebenen, das Schwefelkupfer enthaltenden Rückstande fügt man Kali- oder Natronlauge bis zur alkalischen Reaction, dann Schwefelkalium oder Schwefelnatrium und erwärmt längere Zeit. Man verdünnt mit Wasser bis die Flasche fast angefüllt ist, mischt, lässt erkalten und wägt. Zieht man von dem Gewichte das der Kochflasche, das des Schwefelkupfers und das des hier sich findenden Schwefeleisens ab, so erfährt man die Menge der alkalischen, die Metalle der sechsten Gruppe enthaltenden Lösung. Man zieht von derselben mittelst eines Hebers so viel ab, als sich klar abziehen lässt, bestimmt das Gewicht der abgezogenen Flüssigkeit durch Wägung der Flasche mit Rückstand, filtrirt die Lösung wenn nöthig, fällt mit Salzsäure,

lässt den Niederschlag sich absetzen, wäscht ihn aus, digerirt ihn mit bromhaltiger Salzsäure, filtrirt, nimmt den Bromüberschuss mit vorsichtig zugesetzter schwefliger Säure weg, fällt bei 70⁰ mit Schwefelwasserstoff, trennt und bestimmt Arsen und Antimon nach Bd. II, S. 454 u. 455 und berechnet die erhaltenen Werthe vom Theil aufs Ganze. Enthielte das Erz etwa Quecksilber, so ginge dasselbe als Schwefelquecksilber in die Schwefelkalium oder Schwefelnatrium enthaltende Lösung über, würde somit als Schwefelquecksilber mit dem Schwefelantimon und Schwefelarsen erhalten und wäre von diesen durch Schwefelammonium zu trennen.

4. Wären ausser Kupfer, Blei und Quecksilber noch andere Metalle der fünften Gruppe zugegen, so müsste man schliesslich das Schwefelkupfer auswaschen, in Salpetersäure lösen und diese Lösung zur Bestimmung der anderen Metalle der fünften Gruppe verwenden, vergl. §. 263. Einen etwaigen Gehalt an Silber bestimmt man aber am besten durch Cupelliren (Bd. II, S. 472 u. 473).

5. In Betreff einer Prüfung auf Thallium vergl. Bd. II, S. 458, 6.

b. Antimon und Arsen enthaltende Erze (Fahlerze).

Bei Analyse der Fahlerze ist die Bestimmung von Kupfer, Silber, Quecksilber, Eisen, Zink, Antimon, Arsen, Blei, Schwefel und Gangart ins Auge zu fassen, wennschon manche Fahlerze nicht alle angeführten Metalle enthalten. Die Analyse leitet man am besten ein durch Erhitzen von etwa 1 Grm. des fein gepulverten Erzes im langsamen Chlorstrome*). Man bedient sich dabei des Bd. I, S. 614 abgebildeten Apparates, den man nur in dem einen Punkte abändert, dass man die Kugelröhre *D* durch eine solche mit zwei Kugeln ersetzt. Das Erzpulver bringt man in die dem Chlorentwickelungsapparate zugewandte Kugel und verbindet die Kugelröhre, welcher man eine etwas abwärts geneigte Lage gibt, erst dann mit *C*, wenn die Luft ziemlich vollständig aus dem Entwickelungskolben und den Trockenapparaten ausgetrieben ist. Die Röhren *E* und *F* beschickt man mit einer Lösung von Weinsteinsäure, zu der man etwas Salzsäure gesetzt hat. Die Zersetzung des Fahlerzes beginnt sofort, die Kugel erhitzt sich dabei, und die flüchtigen Chloride gelangen theils in die anfangs leere zweite Kugel der Kugelröhre, theils nach *E* und *F*. Wenn die das Erz enthaltende Kugel fast kalt geworden, erhitzt man dieselbe bei langsamem Chlorstrome mit einer kleinen Flamme sehr gelinde, um die flüchtigen Chloride in die zweite Kugel zu treiben. Es ist nicht räthlich das Erhitzen fortzusetzen, bis alles Eisenchlorid in die zweite Kugel gelangt ist; man unterbricht es vielmehr, sobald sich nur noch Eisenchloriddämpfe verflüchtigen. Nachdem das Röhrenstück zwischen den beiden Kugeln rein geworden und der Apparat erkaltet ist, schneidet man mit Hülfe eines Feilstriches und einer Sprengkohle die

*) Vergl. H. Rose, Handbuch der analyt. Chem., 6. Aufl. von R. Finkener, Bd. II, S. 479, — F. Wöhler, Die Mineralanalyse in Beispielen, 2. Aufl., S. 73.

Röhre zwischen den beiden Kugeln durch und verschliesst das Stück, welches an der das Sublimat enthaltenden Kugel geblieben ist, mit einer an einer Seite zugeschmolzenen, inwendig mit Wasser befeuchteten kurzen Glasröhre. Man lässt den Apparat so 24 Stunden stehen, damit das Sublimat Feuchtigkeit anziehen kann und sich dann ohne Erhitzung in Wasser löst. Nach dieser Zeit behandelt man den Inhalt der Kugel mit verdünnter, mit Salzsäure versetzter Weinsäurelösung. Sollte die Flüssigkeit durch ausgeschiedene Sauerstoffverbindungen des Antimons trübe sein, so erwärmt man bis zu deren Lösung; hat sich Schwefel abgeschieden, so filtrirt man die Flüssigkeit.

Die Analyse zerfällt nun in die Untersuchung des in der ersten Kugel gebliebenen Rückstandes, in die der Lösung der verflüchtigten Chlormetalle und endlich in die besonders auszuführende Bestimmung des Schwefels.

1. Der Rückstand enthält oder kann enthalten Chlorsilber, Chlorblei, Chlorkupfer, einen Theil des Eisenchlorids, alles oder fast alles Chlorzink und Gangart. Man digerirt denselben mit verdünnter Salzsäure längere Zeit, verdünnt dann stark mit Wasser, lässt längere Zeit stehen, filtrirt das Chlorsilber ab, wäscht es mit siedendem Wasser so lange aus, bis alles Chlorblei entfernt ist, trennt erforderlichen Falles Chlorsilber von Gangart durch Ammoniak, fällt das Chlorsilber aus der ammoniakalischen Lösung durch Salpetersäure und bestimmt das Silber darin nach Bd. I, S. 302. Das Filtrat fällt man mit Schwefelwasserstoff (Bd. I, S. 599) und trennt alsdann im Niederschlag Blei und Kupfer nach Bd. I, S. 609, 2. Das Filtrat aber bewahrt man einstweilen auf.

2. Die Lösung, welche das Quecksilber, Antimon, Arsen und einen Theil des Eisens enthält und auch Zink, möglichenfalls auch etwas Blei enthalten kann, fällt man bei 70° mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und wäscht aus. Im Niederschlage trennt man das Schwefelquecksilber vom Schwefelantimon und Schwefelarsen durch Schwefelammonium (Bd. I, S. 619, 2.) und bestimmt das Quecksilber als Sulfid (Bd. I, S. 325, 3.); Antimon und Arsen aber trennt man am besten nach der Bunsen'schen Methode (Bd. II, S. 454 u. 455). Das erhaltene Schwefelquecksilber kocht man mit verdünnter Salpetersäure und bestimmt im Filtrate eine etwa vorhandene geringe Menge Blei.

Die von dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit vereinigt man mit der in 1. aus dem Rückstande erhaltenen gleichartigen Lösung und bestimmt darin Eisen und Zink (Bd. II, S. 456), auch eventuell alkalische Erden.

3. Den Gehalt an Schwefel bestimmt man am besten durch Zusammenschmelzen einer neuen Probe mit kohlensaurem Natron und Salpeter wie in Schwefelkies (Bd. II, S. 459, 1.).

II. Prüfung der Kupfererze auf ihren Kupfergehalt.

1. Durch gewöhnliche Gewichtsanalyse.

Man verfährt genau wie in §. 261. I. a., wägt somit das Kupfer als Kupfersulfür und unterlässt einfach die Bestimmung der anderen Metalle etc.

2. Bestimmung des Kupfergehaltes durch Elektrolyse.

Handelt es sich darum, in Erzen von im Ganzen gleichartiger Beschaffenheit täglich viele Kupferbestimmungen zu machen, so empfiehlt sich vor allen anderen Methoden die elektrolytische Kupferbestimmung.

Dieselbe ist zuerst von Wolcott Gibbs*) und von Luckow**) beschrieben und von der Mansfeld'schen Ober-Berg- und Hüttendirection in Eisleben bei Erzen, welche kein Antimon, Arsen und Wismuth enthalten, in allgemeinen Gebrauch genommen worden***).

Für Erze, welche die genannten Metalle enthalten, eignet sich die Methode nicht, weil sich diese auf dem Kupfer niederschlagen und dasselbe schwärzen.

Weiter erfolgte Mittheilungen über elektrolytische Kupferbestimmung stelle ich in der Anmerkung †) zusammen.

a. Erzeugung des Stromes.

Zur Erzeugung des Stromes bediente man sich in den Laboratorien der Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection zu Eisleben anfangs der Meidinger'schen, später der von Pinkus modificirten Meidinger'schen Elemente, jetzt aber der Thermosäulen in der ursprünglich von Mure und Clamond††) angegebenen, später von Clamond†††) verbesserten Construction §). Auch Herpin, welcher mit Bunsen'schen Elementen, einer kleinen Gramme'schen Maschine und der Clamond'schen Säule arbeitete, empfiehlt die Anwendung des letzteren Apparates am meisten. Für den Gebrauch in chemischen Laboratorien ist die Clamond'sche Säule unbedingt der bequemste Apparat zur Herstellung

---

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 334.

**) Dingler's polyt. Journ. Bd. 177, S. 296, — ferner Zeitschr. f. anal. Chem. 19. 1.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 8. 23, — 11. 1 u. 14. 350.

†) Merrick (Amerik. Chem. 2. 136), Wrightson (Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 299), — Herpin (das. 15. 335), — Ohl (das. 18. 523), — A. Classen u. M. A. v. Reis (Berichte der deutsch-chem. Gesellsch. 1881, Nr. 13, S. 1627), — A. Riche (Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 216. u. 21. 116).

††) Dingler's polyt. Journ. 207, 125.

†††) Das. 215, 427.

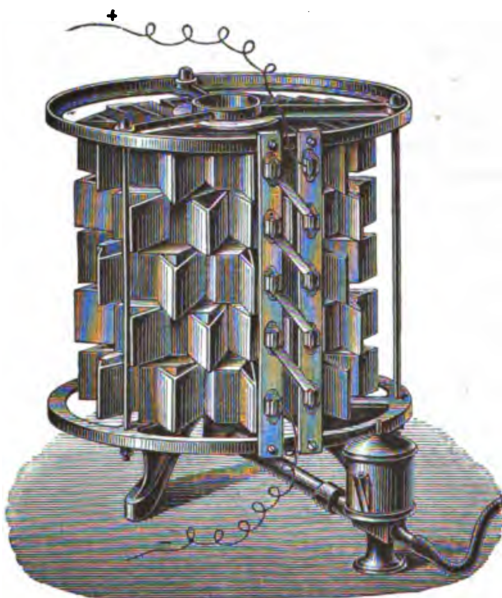
§) Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 350.

eines geeigneten Stromes. Ich verweise daher in Betreff der Meidinger-Pinkus'schen Elemente und dessen, was bei deren Gebrauch zu beachten, auf die Mittheilungen der Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection *) und beschränke mich auf die Beschreibung der Clamond'schen Thermosäule **). Dieselbe ist dargestellt in den Figuren 111, 112 u. 113.

Fig. 111 ist eine perspectivische Ansicht, Fig. 112 ein Durchschnitt nach der Verticalachse des Apparates nebst Ansicht der Armaturen, Fig. 113 eine Grundansicht der zusammengefügten Stäbe und ihrer Armaturen.

Die Elemente bestehen aus Eisen und einer Legirung von Zink und Antimon. Um den Stäben der letzteren grössere Dauer zu verleihen, müssen dieselben in Formen gegossen werden, welche etwas unter den Schmelzpunkt der Legirung erwärmt sind; auch darf die Legirung selbst nicht stark überhitzt werden. Die Elemente sind, wie Fig. 113 zeigt, radial im Kreise angeordnet, und es liegen bei einer Säule mehrere solcher Elementenkränze über einander.

Fig. 111.

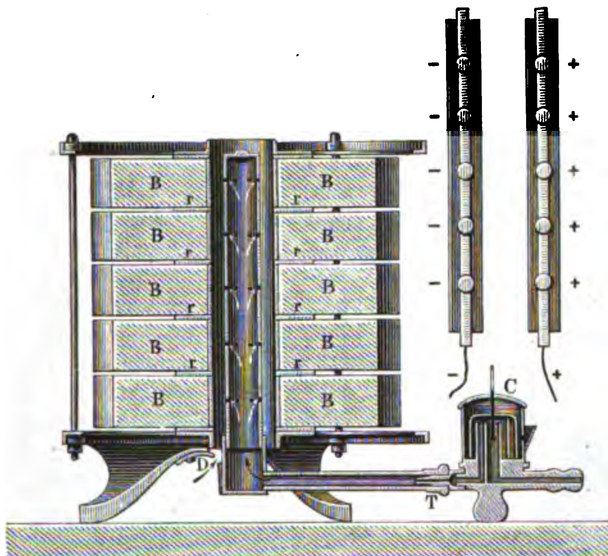


In Fig. 113 sind mit B die Stäbchen der Zinkantimonlegirung, mit L die verzinnten Eisenbleche bezeichnet. Diese Eisenbleche dienen gleich als Stromleiter von einem Element zum andern und liegen deshalb auf den oberen Flächen der Stäbchen B auf. Da letztere sich stärker als das Eisen ausdehnen, so steigert sich der Contact beim Erwärmen. Die einzelnen Elemente sind durch Lagen von Asbest (siehe r in Fig. 112) getrennt, ebenso die verschiedenen über einander befindlichen Elementenkränze B. Das Ganze bildet einen Cylinder, nach dessen innerer Seite hin die sämmtlichen Löthstellen gerichtet sind. Letztere sind gegen die directe Einwirkung der Gasflammen dadurch geschützt, dass der Cylinder innen ganz mit Asbest ausgekleidet ist. Die Erwärmung geschieht durch Gas. Zu diesem Ende befindet

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 11. 4.
**) Das. 15. 334.

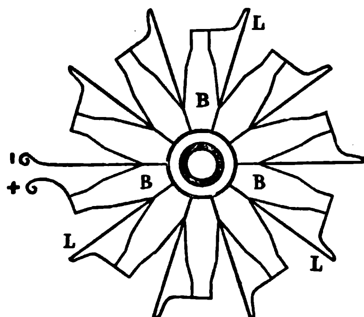
sich in dem Cylinder ein mit Löchern versehenes Rohr aus Porzellan *A* (Fig. 112 u. 113). Das Gas passirt zunächst den Giroud'schen Regu-

Fig. 112.



lator *C* (Fig. 112), um auch bei Druckschwankungen ein gleichförmiges Brennen der Gasflammen und also mittelbar einen constanten Strom zu erzielen, und wird dann durch die Röhre *T*, in welche durch verschiedene Oeffnungen Luft einströmt, nach *A* geleitet. Aus den Löchern von *A* brennt die Mischung von Gas und Luft; die zur Verbrennung weiter nöthige Luft strömt von unten in den ringförmigen Raum *D* zwischen dem Rohre *A* und der Innenwandung des Cylinders ein (Fig. 112). Die Entzündung geschieht, nach Abnahme des Deckels, von oben.

Fig. 113.



Die einzelnen Elemente eines Elementenkranzes sind hinter einander verbunden, die verschiedenen Kränze aber können verschieden verbunden werden, je nachdem die äusseren Widerstände beschaffen sind. Zu diesem Zwecke endigen die Pole jedes Kranzes in Klemmschrauben, welche vertical auf zwei Metallstreifen angeordnet sind, wie man dies aus der perspectivischen Ansicht Fig. 111 ersieht. Hier sind die sämmt-

lichen Elemente hinter einander verbunden dargestellt, während in der schematischen Skizze zu Fig. 112 die Kränze neben einander verbunden gedacht sind.

b. Form der Elektroden.

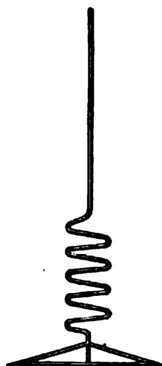
Was die Form der bei elektrolytischen Bestimmungen anzuwendenden Elektroden betrifft, so wandte Luckow anfänglich als negative Elektrode einen Cylindermantel von Platinblech und als positive Elektrode eine Spirale von dickem Platindraht an. Fortgesetzte Versuche im Laboratorium der Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection in Eisleben haben aber dahin geführt, den Elektroden die in Fig. 114 und 115 dargestellte Form zu geben. Die Höhe des 20 Gramm schweren Platinkegelmantels beträgt 75, der Durchmesser oben 9, unten 58 mm. Der Platinkegel ist an den Seiten mehrmals aufgeschlitzt. Die Schlitze gestatten die bei der Elektrolyse eisenreicher Lösungen unerlässliche Vertheilung des im Innern des Kegels frei werdenden Sauerstoffs auf die Aussenseite des Kegelmantels, wodurch — bei genügender Stromstärke — die partielle Reduction des Eisenoxyds zu Oxydul und der freien Salpetersäure zu Stickoxyd verhindert und die hiermit im Zusammenhange stehende schwarzbraune Färbung der Probeflüssigkeit vermieden wird. Die Platinspirale wiegt 16 Grm.

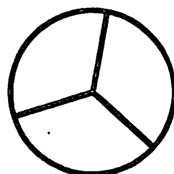
Fig. 114.





Fig. 115.





In dem Laboratorium von Christofle u. Comp. in Paris, woselbst — bei der Analyse von Kupfernickellegirungen und Neusilber — mit concentrirteren Lösungen gearbeitet werden muss, hat sich eine andere Form der Elektroden bewährt, die Herpin (a. a. O.) beschreibt und welche die Figuren 116 und 117 darstellen. Der Apparat besteht aus einer auf einem Dreifuss *B* stehenden Platinschale *A*, welche mit dem negativen Pole der Säule verbunden wird, die positive Elektrode bildet die Platinspirale *C*. Das Ganze wird zur Verhütung eines durch die

entwickelten Gasbläschen zu befürchtenden Substanzverlustes mit dem Glastrichter *D* bedeckt.

A. Classen und M. A. von Reis*) benutzen ebenfalls als negative Elektrode eine mit einem Uhrglase zu bedeckende Platinschale, und zwar

Fig. 116.

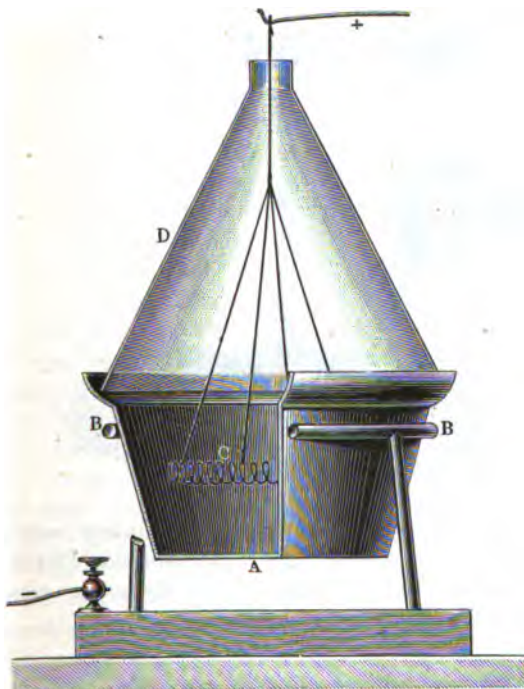
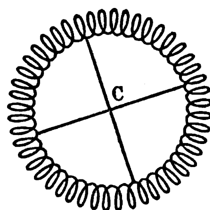


Fig. 117.



eine etwas tiefe, als positive Elektrode aber ein rundes Platinblech von etwa 4,5 cm Durchmesser, welches mit Hülfe eines Platinschräubchens an einem ziemlich starken Platindrathe befestigt ist.

Riche**) wendet bei kleineren Flüssigkeitsmengen zur Aufnahme der zu elektrolysirenden Lösung einen Platintiegel an, welcher gleichzeitig als positiver Pol dient. Als negativer Pol dient ein Platinconus (Fig. 118 a. f. S.), der, an beiden Enden offen, mit einem Bügel versehen ist und sich in seiner Form der des Tiegels möglichst anschliesst. In den Conus sind längliche Oeffnungen geschnitten, welche während der Elektrolyse die Erhaltung einer gleichmässigen Concentration ermöglichen. Der Abstand zwischen Conus und Tiegel kann 2 bis 4 mm betragen. Fig. 119 zeigt die Gesammtanordnung und bedarf keiner weiteren Erklärung, als dass die Stange *A* aus nicht leitendem Material (aus Glas) gefertigt ist. Soll der Strom in der Wärme wirken, so lässt man den Tiegel in eine Wasser enthaltende Schale tauchen und erwärmt dieselbe. — Muss bei grösseren Flüssigkeitsmengen die Fällung in einem

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1881, No. 13, S. 1623, sowie „quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege“ von Dr. Al. Classen, Aachen, bei J. A. Mayer, 1882.

**) Ann. de chim. et de phys. [5 sér.] 13. 508, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 116.

Becherglase vorgenommen werden, so benutzt Riche als negative Elektrode einen Platincylinder, als positive ein cylinderförmig zusammen-



Fig. 118.

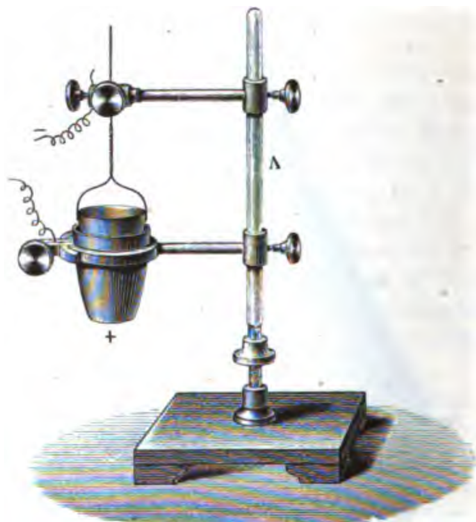


Fig. 119.

gebogenes Platindrahtnetz und erreicht bei dieser Anordnung einen rascheren Verlauf dadurch, dass er neben dem ausserhalb des Platincylinders befindlichen Platindrahtnetz im Innern des Cylinders eine Platinspirale als weitere positive Elektrode wirken lässt.

c. Auflösung der Erze (oder Geschicke) und Herstellung der zur Elektrolyse geeigneten Lösungen*).

α. Wenn die Erze kein Silber enthalten.

Die Elektrolyse wird stets in salpetersaurer Lösung vorgenommen; kleine Mengen freier Schwefelsäure, wie solche in Lösung kommen, wenn eine salpetersaure Lösung neutralen schwefelsauren Kupferoxyds elektrolysirt wird, sind ohne Nachtheil, Salzsäure aber darf in der Lösung nicht vorhanden sein, sonst scheidet sich das Kupfer an der negativen

*) Die unter c. folgenden Vorschriften sind den oben bereits citirten Mittheilungen der Mansfelder Ober-Berg- und Hüttendirection entnommen, in deren Laboratorien die elektrolytische Kupferbestimmung schon seit etwa 12 Jahren eingeführt ist; unten (S. 503. f.) lasse ich alsdann abweichende Angaben folgen, wie solche von Anderen empfohlen worden sind.

Elektrode — dem Platinmantel — nicht mit schöner Farbe, sondern schwärzlich gefärbt aus.

Enthalten Erze Bitumen, so werden sie geröstet, bevor man zur Lösung schreitet. Genügt zur Lösung Salpetersäure, so verwendet man nur diese Säure, verdampft den Ueberschuss derselben und löst den Rückstand mit Hülfe von 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und Wasser zu 200 CC. Flüssigkeit. Dieses Flüssigkeitsvolumen wie auch das Verhältniss von Salpetersäure zu Wasser ist bei allen elektrolytischen Kupferbestimmungen einzuhalten.

Genügt Salpetersäure nicht, so wird Salpetersäure — noch besser Königswasser — unter Zusatz von Schwefelsäure verwandt.

Von kupferreichen Erzen oder Geschicken verwendet man etwa 2 Grm., die Lösung nimmt man in halbkugelförmigen Porzellanschalen von 14 Cm. Durchmesser und 6 Cm. Tiefe vor und verwendet dabei 40 CC. Salpetersäure oder Königswasser und 4 CC. concentrirte Schwefelsäure, welche man zuvor mit der gleichen Menge Wasser verdünnt hat. Die Schale wird während der Auflösung, welche man durch Erwärmen im Sandbade unterstützt, mit einer Glasschale bedeckt. Nachdem diese in die Porzellanschale abgespritzt worden, verdampft man den Inhalt derselben vorsichtig zur Trockne, verjagt die überschüssige Schwefelsäure und lässt — wenn ausgeschiedener Schwefel vorhanden — diesen abbrennen. Den Rückstand löst man in 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., verdünnt mit Wasser und filtrirt in ein Becherglas von 8 Cm. lichtem Durchmesser und 12 Cm. Höhe, welches erstens eine Marke hat, die anzeigt, bis wohin es von 200 CC. Flüssigkeit gefüllt wird, und zweitens 9,5 Cm. über dem Boden eine seitliche 11 mm weite Oeffnung zum Verdrängen der sauren Flüssigkeit nach beendigter Elektrolyse. Nach dem Auswaschen des ungelöst gebliebenen Rückstandes verdünnt man die Lösung bis zur Marke. Will man die Flüssigkeit nach Abscheidung des Kupfers zur Bestimmung anderer Körper verwenden, so wählt man Bechergläser, welche 20 Mm. unter dem oberen Rande mit einer knieförmig gebogenen Glasröhre versehen sind.

β. Wenn die Erze Silber enthalten.

Enthalten die Erze Silber, so wird dasselbe, wenn es — wie dies bei Verwendung von chlorfreier Salpetersäure und Schwefelsäure der Fall — mit dem Kupfer vollständig in Lösung übergegangen ist, mit dem Kupfer gefällt und gewogen. Man muss daher seine gesondert zu bestimmende Menge in Abzug bringen. Will man dies nicht, so kann man das Silber aus einer nur mit reiner Salpetersäure bereiteten Lösung durch Zusatz einer genau berechneten Menge ganz verdünnter Salzsäure, von welcher 1 CC. 0,001 Grm. Silber fällt, ausscheiden. — Genügt zur Lösung reine Salpetersäure nicht, so verwendet man Königswasser, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salpetersäure, verdünnt mit

Wasser und filtrirt. Die nun vom Silber befreite Lösung verdampft man dann unter Zusatz von Schwefelsäure zur Trockne und verfährt wie in α. angegeben.

d. Elektrolytische Ausfällung des Kupfers.

Nachdem man die Lösung gut umgerührt hat, bringt man erst die Platinspirale (die positive Elektrode), dann den Platinmantel (die negative Elektrode) in dieselbe. Die Entfernung des Mantels von dem Fusse der Spirale betrage bei starkem Eisengehalt der Flüssigkeit kaum 5 Mm. Bei an Kupfer sehr reichen Lösungen kann der Abstand 10 Mm. betragen.

Bevor man die Elektroden mit der Thermosäule verbindet, muss festgestellt sein, ob die Stromstärke die richtige ist. In dieser Beziehung ist zu beachten, dass für Proben mit geringem Kupfergehalt ein Strom entsprechend ist, welcher bei Zersetzung von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser in 30 Minuten 16 bis 25 CC. Knallgas liefert. Sollen aber grössere Kupfermengen gefällt werden, so muss die Stromstärke bei eisenarmen Lösungen durch 75 bis 100 CC. und bei eisenreichen durch 100 bis 120 CC. Knallgas in 30 Minuten ihren Ausdruck finden. — Anstatt mittelst des Voltameters kann die Stromstärke natürlich auch mit Hülfe einer Tangentenboussole gemessen werden.

Bald nachdem man die Elektroden mit der Thermosäule verbunden hat, beginnt sich das Kupfer auf dem Platinmantel niederzuschlagen. Ist dasselbe rein, so zeigt es schöne helle Kupferfarbe, und ist die Stromstärke richtig, so scheidet es sich festhaftend und glänzend aus. Der Ausfällung muss je nach dem Kupfergehalte die nöthige Zeit gelassen werden. Sehr kupferreiche Lösungen fordern mehr als 12 Stunden zur Ausfällung; man muss daher bei solchen den Strom etwa 18 Stunden lang wirken lassen.

Scheint die Ausfällung vollendet, so erhöht man den Flüssigkeitsspiegel im Becherglase durch Aufspritzen von Wasser. Zeigen die blank gebliebenen Stellen des Platinmantels, welche sich früher über der Lösung befanden und jetzt in dieselbe eintauchen, nach Verlauf einer halben Stunde keinen rothen Anflug, so ist die Ausfällung vollendet. Durch Prüfung einer mit der Pipette herauszunehmenden Probe der Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser kann man sich weitere Sicherheit verschaffen.

Man leitet jetzt, während der Strom fortwirkt, einen Wasserstrahl auf den Boden des Becherglases und verdrängt hierdurch die saure Flüssigkeit vollständig. Sobald das abfliessende Wasser nicht mehr sauer reagirt, löst man die Klemmschrauben, nimmt den Platinmantel heraus, spritzt ihn mit Alkohol ab, trocknet ihn bei 90 bis 95° C. und wägt ihn nach dem Erkalten. Die Gewichtszunahme desselben gibt die Menge des ausgefällten Kupfers an.

e. **Verfahren bei Abscheidung geschwärzter Kupferüberzüge.**

Enthalten die Kupferlösungen Arsen, Antimon, Selen oder auch Wismuth, so überzieht sich der Kupferbeschlag mit einem braunen bis schwarzen Ueberzug und die Genauigkeit des Resultates wird beeinträchtigt. Grauschwarze Färbungen des Kupfers, welche zuweilen pfauenschweifig auftreten, können aber auch dadurch entstehen, dass Spuren von Salzsäure in der Lösung vorhanden sind.

Sind die den schwarzen Anflug bedingenden Elemente in geringer Menge vorhanden und lassen sie sich durch Glühen bei Luftzutritt verflüchtigen, wie dies der Fall, wenn sie von Arsen, Antimon oder Selen herrühren, so spritzt man den den geschwärzten Anflug enthaltenden Platinmantel ab, trocknet und glüht ihn in einer Gas- oder Spiritusflamme oder in einer Muffel. Arsen und Antimon verflüchtigen sich, das Kupfer aber geht ohne Verlust in Oxyd und Oxydul über. Man stellt nun den so behandelten Platinmantel in ein Becherglas, hängt einen gewogenen grösseren darüber, verbindet letzteren mit dem negativen, ersteren mit dem positiven Pol der Batterie und giesst eine genügende Menge verdünnter Salpetersäure (1 Säure zu 6 Wasser) in das Becherglas. Die Oxyde des Kupfers lösen sich, das Kupfer schlägt sich an dem äusseren Mantel rein nieder und wird nun in gewöhnlicher Weise bestimmt. — Sind die die Schwarzfärbung bedingenden Elemente in grösserer Menge zugegen, so muss man den Zeitpunkt abwarten, wenn sich dieselben auf dem Kupferbeschlage abzusetzen anfangen. Man verdrängt dann die saure Lösung und verfährt mit dem den noch schwach geschwärzten Ueberzug enthaltenden Platinmantel wie oben angegeben.

Enthalten die Kupferlösungen Blei, so scheidet sich dasselbe nicht mit dem Kupfer am negativen Pol, sondern als Hyperoxyd am positiven Pol ab und kann, wenn seine Menge nicht gross ist, aus der Gewichtszunahme der bei 100° C. getrockneten Spirale bestimmt werden. Sind grössere Bleimengen vorhanden, so haftet das Bleihyperoxyd nur zum Theil an der Platinspirale, während ein anderer Theil sich in dünnen Blättchen absondert.

f. **Methoden, welche von dem in den Mansfelder Werken eingeführten Verfahren abweichen.**

Unter dieser Rubrik mache ich noch auf einige Modificationen des oben beschriebenen Verfahrens aufmerksam.

α. **Wrightson***) fällt in gewöhnlichen Bechergläsern und entfernt bei fortwirkendem Strom die saure Flüssigkeit mittelst eines Hebers, während

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 299.

reines Wasser nachgegossen wird, — er spült die Kupferspirale nicht mit Weingeist ab und trocknet bei 100 bis 120° C.

β. Al. Classen und M. A. von Reis *) scheiden das Kupfer aus Lösungen ab, welche es als oxalsaures Kupferoxyd-Ammon und dabei einen ziemlichen Ueberschuss an oxalsaurem Ammon enthalten. Sie bedienen sich zur Bestimmung grösserer Kupfermengen einer Stromstärke, welche etwa 330 CC. Knallgas in einer Stunde entspricht, und fällen dann 0,15 Grm. Kupfer in etwa 25 Minuten. — Bei Trennungen des Kupfers von Zink zieht Al. Classen **) die Ausfällung aus saurer schwefelsaurer Lösung der aus saurer salpetersaurer Lösung vor. Vergl. auch Bd. II, S. 509. e.

γ. Riche ***) benutzt zur Abscheidung des Kupfers ein Bunsen'sches Element. Die schwefelsaure oder salpetersaure Lösung wird fast bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit bei 60 bis 90° C. elektrolysirt. Das Kupfer scheidet sich rasch als schön rother, fest haftender Ueberzug ab. Nach beendeter Fällung hebt man den Conus (vergl. Bd. II, S. 500), ohne den Strom zu unterbrechen, aus dem Tiegel heraus und taucht ihn sofort in destillirtes Wasser ein. Er wird bei 50 bis 60° C. getrocknet und gewogen. Die Ausfällung von 1 Grm. Kupfer erreicht Riche nach dem beschriebenen Verfahren in $3^1/_2$ Stunden. Bei Anwesenheit von Eisen muss die Zersetzung bei einer Temperatur vorgenommen werden, die 70° C. nicht übersteigt.

δ. Lecoq de Boisbaudran †) wendet bei der Kupferbestimmung in viel schwefelsaures Eisenoxydul enthaltenden Lösungen folgendes Verfahren an. Zur Erzeugung des Stromes verwendet er drei Bunsen'sche Elemente von schwacher Ladung, als negative Elektrode dient ein Platintiegel, als positive ein halbcylindrisch gebogenes Platinblech. Um zu verhindern, dass das am positiven Pol gebildete Eisenoxydsalz das Kupfer angreift, was in der sauren Lösung leicht der Fall ist, entfernt er nach Ausfällung des Kupfers die Eisenlösung rasch durch eine Hebervorrichtung, während die positive Elektrode dem Boden des Platintiegels sehr genähert wird, so dass der Strom auch während des Abziehens der Flüssigkeit fortdauert. Das Kupfer wird dann ohne Unterbrechung des Stromes wiederholt mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich mit siedend heissem Wasser ausgewaschen.

3. Anderweitige Methoden zur Bestimmung des Kupfergehaltes.

a. Fr. Mohr ††) empfiehlt zur Kupferbestimmung in Erzen folgende Methoden.

---

*) Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, 14. Jahrg., Nr. 13, S. 1627.

**) Dessen S. 499 erwähntes Schriftchen S. 12.

***) Ann. de chim. et de phys. [5. sér.] 13. 508; Zeitschr. f. anal. Chem. 21. 118.

†) In Bull. mens. de la soc. chim. de Paris 1869, p. 35; Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 102.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 143.

α. Für oxydische Erze (Kupferoxyd, Kupferoxydul, Malachit, phosphorsaures Kupferoxyd). Man übergiesse von reichen Erzen 5, von armen 10 Grm. des fein zerriebenen Erzes in einer Porzellanschale von 100 mm Durchmesser mit etwas Schwefelsäure, Wasser und Salpetersäure und erwärme, nachdem man die Schale mit einem grossen Uhrglase bedeckt hat, zum Sieden. Sobald die Masse beinahe trocken geworden und nicht mehr spritzt, nehme man das Uhrglas weg und verstärke die Flamme. Erst bei einer hohen Temperatur entweicht Schwefelsäurehydrat und wasserfreie Schwefelsäure aus dem schwefelsauren Eisenoxyd; man verstärkt die Flamme so weit, bis das Rauchen aufhört, lässt erkalten, gibt destillirtes Wasser zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt in eine kleine Platinschale, süsst mit heissem Wasser aus, bringt das eingedampfte Waschwasser ebenfalls in die Platinschale und fällt schliesslich, nachdem man sich zuvor überzeugt hat, dass der in Wasser unlösliche Rückstand auch an Säuren kein Kupfer mehr abgibt, das Kupfer mit Zink nach Bd. I, S. 332. — Die hellrothe Farbe des Kupfers zeigt, dass dasselbe rein ist. — Man erkennt, dass das Verfahren des Aufschliessens darauf abzielt, die durch Zink fällbaren Metalle (Blei, Antimon und Zinn) möglichst zu entfernen.

β. Für geschwefelte Erze, gemischte Hüttenproducte, Rohstein. Das Pulvern muss mit besonderer Sorgfalt geschehen. Man verfährt wie bei α., wendet 5 Grm. Erz an und erhitzt wie zuvor mit Schwefelsäure, Wasser und einer grösseren Menge Salpetersäure. Man lässt die Einwirkung unter gelinder Wärme in der bedeckten Porzellanschale vor sich gehen, wobei ein reichliches Spritzen und Abfliessen von dem Uhrglase stattfindet. Es scheidet sich eine grosse Menge Schwefel ab, der sich vereinigt und Erzpulver einschliesst. Man trocknet die Flüssigkeit bei stärkerer Wärme ein, entfernt das Uhrglas, steigert die Hitze bis zum Verbrennen des Schwefels und zum Verflüchtigen der freien Säure. Nach dem Erkalten gibt man eine neue Portion Salpetersäure und sehr wenig Schwefelsäure hinzu; auftretende rothe Dämpfe geben Zeugniss von noch vorhandenem unzersetztem Erz. Man verdampft wieder zur Trockne wie zuvor, lässt erkalten, befeuchtet nochmals mit Salpetersäure und brennt zum dritten Male ab. Die dreimalige Wiederholung der Operation ist bei reichen Kupfererzen unvermeidlich. Die Auslaugung des Rückstandes und die Kupferbestimmung wird wie bei α. ausgeführt.

b. Storer *) und Pearson **) erhitzen zur Erzielung einer von ausgeschiedenem Schwefel freien Lösung das fein gepulverte Erz nach Zusatz von chlorsaurem Kali mit starker Salpetersäure im Wasserbade und fügen in kurzen Zwischenräumen weiteres chlorsaures Kali und Salpetersäure zu, bis kein ausgeschiedener Schwefel mehr wahrzunehmen ist. Nach dem Erkalten fügt man starke Salzsäure in genügendem Ueber-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 71. **) Daselbst 9. 101.

schuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser und filtrirt.

Pearson, welcher schliesslich das Kupfer mit Eisen ausfällt, spült — um die Lösung ganz frei von Salpetersäure zu erhalten — den Abdampfungsrückstand mit Hülfe von Wasser in ein Becherglas, erhitzt fast zum Kochen, fügt etwa 25 CC. einer concentrirten, mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu und erhitzt etwa 5 Minuten bis fast zum Sieden. Ist nach dieser Zeit noch Eisenoxydulsalz vorhanden, was Prüfung eines Tropfens mit Ferridcyankalium erkennen lässt, so ist der Zweck erreicht; im anderen Falle muss das Erhitzen unter Zusatz weiteren Eisenvitriols fortgesetzt werden. Das Kupfer wird schliesslich aus der filtrirten Flüssigkeit durch Einstellen eines Eisenbleches metallisch ausgefällt, in einem Porzellantiegel im Wasserstoffstrom geglüht und gewogen.

c. Zur Herstellung von alles Kupfer enthaltenden Lösungen kann man sich auch verschiedener Schmelzmethoden bedienen. So empfiehlt Fleischer*) zum Aufschliessen geschwefelter Kupfererze das feine Pulver derselben mit einer Mischung aus genau 5 Theilen chlorsaurem Kali, 4 Theilen kohlensaurem Natron und 3 Theilen Chlornatrium zu schmelzen, bis die Masse ruhig fliesst, und die Schmelze in Salzsäure und Wasser zu lösen. — W. Gibbs**) dagegen räth das feingepulverte Erz in einem Porzellantiegel mit dem drei- bis vierfachen Gewicht einer Mischung aus gleichen Aequivalenten von saurem schwefelsaurem Kali und Salpeter allmählich, am besten in einer Muffel, bis zur schwachen Rothglut zu erhitzen, wobei die Oxydation ohne Schäumen eintritt. Die erkaltete Masse wird dann mit hinreichender Schwefelsäure versetzt, um alles schwefelsaure Kali in saures Salz zu verwandeln und nun aufs Neue sorgfältig erhitzt, bis der Inhalt des Tiegels zu einer klaren Masse geschmolzen ist, welche man nach dem Erkalten in Wasser löst.

d. Hat man in einer oder der anderen Art (also nach Bd. II, S. 491. 2), oder nach 3. a. b. oder c. alles Kupfer in Lösung gebracht, so kann man dasselbe auch maassanalytisch bestimmen. Die älteren maassanalytischen Methoden sind bereits in Bd. I. S. 335 bis 340 beschrieben, in Betreff verbesserter oder neuer Methoden erwähne ich noch folgende:

α. Fr. Weil***) hat zur Ergänzung seiner im Bd. I, S. 339 beschriebenen Methode folgende specielle Vorschriften gegeben. Bringe 5 Grm. des Minerals in von Salpetersäure freie salzsaure oder schwefelsaure Lösung und verdünne dieselbe auf 250 CC., — löse 4,5 bis 5 Grm. krystallisirtes Zinnchlorür in etwa 100 CC. Wasser unter Zusatz von etwa 30 CC. Salzsäure und verdünne die Lösung mit einer Mischung von etwa 40 CC.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 9. 258.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 7. 257.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 438; Procédés Fr. Weil pour le Dosage vol. du cuivre, du fer et de l'antimoine.

Salzsäure auf 100 CC. Wasser zu 500 CC. — Bereite eine Normalkupferlösung, welche 0,1 Grm. Kupfer in 10 CC. enthält. — Zur Bestimmung des Wirkungswerthes der Zinnchlorürlösung lasse diese in einer kleinen Kochflasche mit flachem Boden auf 10 CC. der Normalkupferlösung wirken, welche mit 25 CC. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt worden ist. In gleicher Weise lasse alsdann die Zinnchlorürlösung auf 10 CC. der Lösung des Kupfererzes wirken, welche ebenfalls mit 25 CC. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt ist. Müsste man zum Lösen Salpetersäure oder Königswasser anwenden, so verdampft man zur Trockne, löst den Rückstand in Salzsäure, verdünnt zu 250 CC., pipettirt 10 CC. heraus, verdampft unter Zusatz von 5 bis 10 CC. Salzsäure zur Trockne, löst den Rückstand, der nun sicher von Salpetersäure frei ist, in 25 CC. Salzsäure und verfährt wie oben angegeben. Der Umstand, dass bei den Titrirungen in Siedhitze die Kochflasche beständig mit Salzsäuredämpfen gefüllt ist, verhindert Oxydation durch die atmosphärische Luft.

Wie zu verfahren ist, wenn die Kupferlösung Eisenchlorid oder schwefelsaures Eisenoxyd enthält, wurde bereits Bd. I, S. 339 mitgetheilt.

Enthält ein Erz Antimon, so bewirkt man die Lösung mit Salzsäure oder einer Mischung von viel Salzsäure mit wenig Salpetersäure, fügt übermangansaures Kali zu bis bleibende Röthung eintritt und erhitzt zum Sieden, bis die Rothfärbung verschwunden ist und die entweichenden Dämpfe Jodkaliumstärkepapier nicht mehr bläuen. Man verdünnt die Flüssigkeit alsdann mit einer wässerigen Lösung von Weinsteinsäure, welche 5 bis 10 Proc. derselben enthält, oder mit Wasser unter Zusatz der nöthigen Menge von Salzsäure auf 250 CC. Die Lösung enthält das Kupfer als Chlorid, das Antimon aber als Antimonsäure. Lässt man nun in oben angegebener Weise auf 10 CC. der Lösung, welche mit 25 CC. Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt worden, die titrirte Zinnchlorürlösung wirken, so wird das Kupfer zu Chlorür, das Fünffachchlorantimon aber zu Dreifachchlorantimon reducirt und das verbrauchte Volum Zinnchlorür zeigt somit zugleich mit dem Kupfer die vorhandene Quantität Antimon an, und zwar sind nach den Gleichungen $SbCl_5 + 2\,SnCl = 2\,SnCl_2 + SbCl_3$ und $4\,CuCl + 2\,SnCl = 2\,SnCl_2 + 2\,Cu_2Cl$ unter den angegebenen Verhältnissen gegenüber der reducirenden Wirkung der Zinnchlorürlösung 4 Aeq. Kupfer ($4 . 31{,}7 = 126{,}8$) 1 Aeq. Antimon (122) gleichwerthig. Um nun den Gehalt an Kupfer allein zu erhalten, lässt man die reducirte Flüssigkeit in einer flachen Porzellanschale 12 Stunden hindurch an der Luft stehen. Hierbei geht alles Kupferchlorür wieder in Chlorid über. Titrirt man nun wiederum mit Zinnchlorür, so erfährt man das Kupfer allein, aus der Differenz der Zinnchlorürvolume aber die dem Antimon entsprechende Menge und somit auch dessen Quantität. Arsensäure wird nach Weil's Angabe während der kurzen Zeit des Titrirens nicht reducirt.

β. Volhard *) bestimmt das Kupfer maassanalytisch, indem er dasselbe als Rhodanür ausfällt und den Ueberschuss der Rhodanammoniumlösung bestimmt (vergl. die auf gleicher Grundlage beruhende Methode der Silberbestimmung in Bd. II, S. 465 u. 466). Er verwendet Zehntelnormallösungen, also eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, welche im Liter 10,793 Silber enthält, und eine Lösung von Rhodanammonium, welche auf die Silberlösung so gestellt ist, dass beim Vermischen gleicher Volumina und bei Gegenwart von schwefelsaurem Eisenoxyd eine eben erkennbare Färbung bleibt. 1 CC. der Rhodanammoniumlösung entspricht alsdann 0,00634 Grm. Kupfer.

Man bringt das Kupfer in schwefelsaure oder salpetersaure Lösung und entfernt den Säureüberschuss durch Abdampfen. Ist derselbe nicht sehr gross, so kann man ihn auch mit kohlensaurem Natron abstumpfen, bis eine bleibende Trübung entsteht. Die zum Titriren bestimmte Lösung befinde sich in einem 300 CC. fassenden Messkolben. Man versetzt mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, wodurch sich ein etwa vorhandener Niederschlag von basisch kohlensaurem Kupferoxyd löst, erhitzt zum Sieden und fügt aus einer Bürette Rhodanlösung zu, bis ein neuer Zusatz keine Farbenveränderung mehr hervorruft, dann der Sicherheit wegen noch 3 bis 4 CC. und notirt die Gesammtmenge. Die das gefällte, fast weisse Kupferrhodanür enthaltende Flüssigkeit lässt man erkalten, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt, filtrirt durch ein trocknes Filter in eine trockne Kochflasche, nimmt mit der Pipette 100 CC. heraus, setzt 10 CC. kalt gesättigte Eisenammonalaunlösung und etwas Salpetersäure zu, titrirt mit Silberlösung bis die Flüssigkeit farblos geworden und setzt dann aus einer in $^1/_{20}$ CC. eingetheilten Pipette oder Bürette vorsichtig Rhodanammoniumlösung zu, bis die Flüssigkeit eben bleibend röthliche Färbung zeigt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung nach Abzug der zum Austitriren gebrauchten Rhodanlösung wird mit 3 multiplicirt und von der anfänglich zugesetzten Rhodanammoniumlösung abgezogen. Der Rest gibt an, wieviel Cubikcentimeter Rhodanlösung zur Fällung des Kupfers gedient haben.

Bei Gegenwart von Eisen ist der Punkt der vollständigen Ausfällung des Kupfers an dem Ausbleiben einer Farbenveränderung nicht zu erkennen. Das Eisenoxyd veranlasst — auch wenn alles Kupfer ausgefällt ist — an der Einfallstelle der Rhodanlösung eine dunkele Färbung, welche beim Umschwenken durch die Wirkung der schwefligen Säure wieder verschwindet.

Zur Erkennung der vollendeten Ausfällung des Kupfers muss man daher von der über dem Niederschlag stehenden ziemlich klaren Flüssigkeit etwas in ein Reagensrohr bringen und unter Erwärmen aus der Bürette einen Tropfen Rhodanlösung zufliessen lassen. Vermehrt sich

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 18. 285

die Trübung nicht, so war alles Kupfer ausgefällt. Man bringt dann die herausgenommene Probe zur Hauptlösung und verfährt wie oben angegeben.

Bei Anwesenheit der Halogene, von Silber und Quecksilber ist das Verfahren nicht anwendbar.

e. Classen *) wendet die schon bei Zink (Bd. II, S. 363) und Nickel (Bd. II, S. 395) beschriebene Oxalsäuremethode auch zur Bestimmung des Kupfers in Lösungen an, welche — wie dies bei Kupfererzlösungen der Fall — Eisenchlorid, Antimonchlorür, Arsenchlorür etc. enthalten. — Ist wenig Antimon vorhanden, so verdampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne, versetzt mit einer concentrirten Lösung von oxalsaurem Kali im Ueberschuss, filtrirt heiss und wäscht den Rückstand mit Wasser aus, welchem oxalsaures Kali zugefügt wurde. Man engt das Filtrat auf etwa 50 CC. ein, wobei fast die ganze Menge des Kupfers als Kalium-Kupfer-Oxalat in blauen Nadeln auskrystallisirt, fügt 2 Vol. Essigsäure von etwa 80 Proc. zu und lässt einige Zeit stehen. Man filtrirt dann, wäscht den Niederschlag mit einer aus gleichen Raumtheilen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser bestehenden Flüssigkeit aus, trocknet, glüht schwach im Platintiegel, löst den Rückstand in Schwefelsäure und fällt aus dieser Lösung das Kupfer elektrolytisch, wodurch man es dann auch frei von Zink, Nickel, Magnesium etc. erhält.

Ist neben Arsen Antimon in erheblicher Menge vorhanden, so mengt man die fein zerriebene Substanz oder den Abdampfungsrückstand der Lösung mit etwa der vierfachen Menge von Chlorammonium und erhitzt ganz schwach im bedeckten Tiegel. Hierdurch wird fast die ganze Menge von Arsen und Antimon, auch viel Eisenchlorid verflüchtigt. In dem Rückstande kann dann die Kupferbestimmung in der oben angegebenen Weise vorgenommen werden.

B. Kupfersorten.

I. Cementkupfer.

§. 262.

Seit die Kupfer enthaltenden spanischen Schwefelkiese in grösstem Maassstabe verarbeitet, namentlich auch zur Fabrikation der Schwefelsäure verwandt werden und man aus den Abbränden Cementkupfer darstellt, kommt dies in grosser Menge in den Handel, und da die Cementkupfer sowohl im Hinblick auf Gehalt an Feuchtigkeit wie an Kupfer grosse Verschiedenheiten zeigen, werden sie oft Gegenstand der Analyse.

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 18. 390 u. 391.

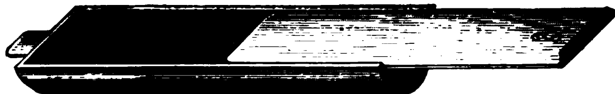
Die im Handel vorkommenden Sorten sind in der Regel fein, in der Masse gleichartig und entweder roth und etwa 5 bis 15 Proc. Feuchtigkeit enthaltend oder — wenn das Kupfer nicht durch Schmiedeeisen, sondern durch Gusseisen ausgefällt, oder das Cementkupfer bei höherer Temperatur entwässert wurde — schwarz und im letzteren Falle fast wasserfrei. Zuweilen kommt aber auch Cementkupfer vor, welches theils aus feinem, theils aus mittelfeinem Pulver und gröberen Kupferstückchen besteht. Die in der Masse gleichartigen und die in der Masse ungleichartigen Sorten müssen auf verschiedene Art behandelt werden, wenn die Resultate der Analyse den Durchschnittsgehalt richtig ausdrücken sollen.

1. Feines, in der Masse gleichartiges, rothes oder schwarzes Cementkupfer.

a. Wasserbestimmung.

Man trocknet etwa 75 Grm. des gleichförmig gemischten Cementkupfers bei 100° C. bis zu constantem Gewicht. Ich verwende zum Trocknen halbcylindrische Blechkästchen, wie solche Figur 120 dar-

Fig. 120.



stellt, von 16 Cm. Länge, 40 Mm. Breite und 22 Mm. Tiefe, welche mit einem Schiebdeckel versehen sind*). Dieselben werden ohne Deckel in um ein Geringes weitere Kupferröhren eingeschoben, welche quer und etwas steigend durch ein kupfernes, kastenförmiges Wasserbad führen, so dass die Röhren ganz von siedendem Wasser oder Wasserdampf von 100° C. umgeben sind. Nach einigen Stunden nimmt man die Kästchen aus den Röhren, schiebt die Deckel auf, lässt im Exsiccator erkalten, wägt, bringt nach Abnahme der Deckel wieder in die Röhren und überzeugt sich nach Verlauf einer Stunde, ob die Gewichte constant geworden. Erst wenn dies der Fall, sind die Bestimmungen fertig.

b. Kupferbestimmung.

Man behandelt etwa 60 Grm. des bei 100° C. getrockneten oder auch — wenn man Wasserbestimmung und Lösung gleichzeitig beginnen will — des ungetrockneten Cementkupfers mit Salzsäure von 1,12 specif.

---

*) Diese Kästchen dienen mir nicht bloss zur Wasserbestimmung in Cementkupfer, sondern auch zur Feuchtigkeitsbestimmung von Mineralien und anderen Substanzen, von denen, um eine richtige Durchschnittszahl zu erhalten, grössere Mengen zur Feuchtigkeitsbestimmung genommen werden müssen.

Gewicht, welcher man nach und nach Salpetersäure zusetzt, unter Erwärmen, bis keine Einwirkung mehr erfolgt, verdünnt und filtrirt die Lösung in einen gewogenen, zwei Liter fassenden Messkolben. Den ausgewaschenen ungelöst gebliebenen, meist kohligen Rückstand glüht man bei Luftzutritt, bis alles Verbrennliche verbrannt ist, behandelt mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure in der Wärme, verdünnt, filtrirt die Lösung zur Hauptlösung, lässt erkalten, füllt zur Marke auf, mischt genau und wägt. In aliquoten Theilen dieser Lösung bestimmt man nun den Kupfergehalt. Die Methode, welche ich im Folgenden beschreibe, lässt sämmtliche möglichenfalls vorhandene fremde Metalle abscheiden, und führt daher unter allen Umständen zu einem vollkommen zuverlässigen Resultat. Es versteht sich leicht, dass man sich auch einer der in §. 261, II. angegebenen einfacheren Methoden der Kupferbestimmung bedienen kann, doch muss man stets genau im Auge behalten, ob nicht die im Cementkupfer enthaltenen Verunreinigungen (Blei, Antimon, Eisen etc.) die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigen.

α. Messe 30 CC. mit der Pipette, bringe sie in ein leichtes mit seinem Glasstopfen genau gewogenes und beim Wägen zu verschliessendes Gläschen und wäge. Das Gewicht der Lösung ist das allein Entscheidende, das Abmessen hat nur den Zweck, sicher eine zur Analyse geeignete Menge der Lösung zur Verwendung zu bringen.

β. Den Inhalt des Wägegläschens spült man mit Wasser in eine 400 bis 500 CC. haltende Kochflasche, setzt 20 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. zu, fällt heiss mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelwasserstoffwasser und etwas Essigsäure zugesetzt hat. Das Auswaschen ist beendigt, wenn das Filtrat mit Ammon und Schwefelammonium keinen Niederschlag von Schwefeleisen oder keine davon herrührende Färbung mehr gibt.

γ. Das gefällte Schwefelkupfer bringt man sammt dem Filter in ein Becherglas, setzt 10 bis 20 CC. Schwefelnatriumlösung und etwa 50 CC. Wasser zu, erhitzt 5 Minuten lang, verdünnt mit etwa 100 CC. Wasser, filtrirt und wäscht mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelnatriumlösung zugefügt hat. Filtrat und Waschwasser säuert man mit Salzsäure an, um zu constatiren, dass der sich ausscheidende Schwefel kein Schwefelkupfer enthält, was schon die Farbe des Niederschlages erkennen lässt.

δ. Das Schwefelkupfer sammt Filter bringt man in das Becherglas zurück, in dem die Behandlung mit Schwefelnatrium stattfand, setzt 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und 20 bis 30 CC. Wasser zu, erwärmt bis zur Lösung des Schwefelkupfers, verdünnt, filtrirt in eine Kochflasche und wäscht das Filter aus. Man verbrennt alsdann die getrockneten Filter in einem Porzellantiegel vorsichtig, erwärmt den Rückstand mit etwas Salzsäure und etwas Salpetersäure, verdünnt und filtrirt zu der anderen Lösung. Sollte diese sich in Folge der Ausscheidung einer gerin-

gen Menge von Chlorsilber trüben, so müsste man diesem Zeit lassen sich abzusetzen und dann filtriren. In der Regel ist dieses aber nicht erforderlich. Man fügt jetzt zur klar gebliebenen oder filtrirten Flüssigkeit Ammon, bis schwach alkalisch, dann kohlensaures Ammon, lässt unter mässigem Erwärmen 12 Stunden lang stehen, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an, fällt heiss mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das Kupfer als Kupfersulfür nach Bd. I, S. 334.

ε. Sollte das Cementkupfer relativ viel Blei enthalten, so ist es vorzuziehen, dieses von vornherein durch Abdampfen der abgewogenen Menge der salpetersauren Lösung mit im Ueberschuss zugesetzter verdünnter Schwefelsäure abzuscheiden.

2. In der Masse ungleichartiges Cementkupfer.

Besteht ein Cementkupfer aus sehr ungleichartigen Gemengtheilen — aus feinem Pulver, mittelfeinem Pulver und gröberen Kupferstückchen — so gelingt es nicht durch Mischen derselben ein richtiges Durchschnittsmuster herzustellen *). Man muss alsdann, nachdem man eine Feuchtigkeitsbestimmung in der ganzen Probe gemacht hat, die ungleichartigen Gemengtheile der Probe durch Sieben trennen, jeden Gemengtheil nach nochmaligem Trocknen bei 100° C. für sich wägen, dann von jedem einen aliquoten Theil, z. B. $^1/_{10}$, genau abwägen und diese abgewogenen Portionen zur Auflösung verwenden. Bei dem Cementkupfer, auf welches sich die in der Anmerkung genannte Mittheilung bezieht, bestand z. B. eine Probe von 4358,7 Grm. aus 3197,5 Grm. feinem Pulver, 747,0 Grm. mittelfeinem Pulver und 414,2 Grm. Kupferstückchen. Man wog von jedem Antheil $^1/_{10}$ ab, löste die im Ganzen 435,87 Grm. betragende Probe in Salpetersäure zu 7845,3 Grm. Lösung und bestimmte dann in abgewogenen aliquoten Theilen derselben das Kupfer.

II. Werkkupfer, Kupferraffinad.

§. 263.

Genügt bei der Analyse der Cementkupfer in der Regel die Bestimmung des Kupfergehaltes, so muss zur Beurtheilung eines Werkkupfers eine Bestimmung aller Bestandtheile vorgenommen werden. Die Ausführung einer solchen Analyse gestaltet sich zu einer um so schwierigeren Aufgabe, als in den Werkkupfern viele fremde, darin meist in sehr kleiner Quantität vorhandene Elemente zu bestimmen sind, und es zur Beurtheilung des Kupfers nicht genügt, deren Art und Menge zu ermitteln, sondern auch die Verbindungsform festzustellen, in welcher dieselben

*) Vergl. meine darauf bezügliche Mittheilung in Zeitschr. f. anal. Chem. 15. 63.

im Kupfer enthalten sind, wie dies zuerst durch die mit äusserster Sorgfalt durchgeführte umfassende Arbeit von W. Hampe*) dargelegt worden ist.

Die fremden Elemente, welche in Werkkupfern vorzukommen pflegen oder vorkommen können, sind namentlich folgende: Silber, Gold, Arsen, Antimon, Zinn, Wismuth, Blei, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Schwefel, Phosphor und Sauerstoff.

Ich beschreibe im Folgenden zunächst zwei Methoden, welche zur quantitativen Bestimmung dieser Elemente, die zusammen nur etwa 0,5 bis 1,0 Proc. auszumachen pflegen, geeignet sind, sodann die Verfahrungsweisen, durch welche die Verbindungsformen festgestellt werden, in denen die fremden Elemente enthalten sind.

a. Erste Methode, wobei von elektrolytischer Abscheidung des Kupfers kein Gebrauch gemacht wird**).

1. Man behandelt 100 Grm. des sorgfältig gereinigten Kupfers mit einer zur Auflösung genügenden Menge vollkommen reiner Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht — bei Kupferspänen unter Zusatz von Wasser — bis auch in der Wärme keine weitere Einwirkung mehr erfolgt, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht den ungelöst gebliebenen Rückstand aus. Das Filtrat sammelt man in einem gewogenen, zwei Liter fassenden Messkolben, füllt denselben bis zur Marke und mischt.

2. Den Niederschlag spritzt man in eine Porzellanschale ab, fügt die Asche des Filters hinzu, verdampft zur Trockne, bringt in einen Porzellantiegel, reibt anhaftende Theilchen mit etwas kohlensaurem Natron ab, bringt dies ebenfalls in den Tiegel, fügt Schwefelleber zu, schmelzt bei Luftabschluss, behandelt nach dem Erkalten mit Wasser, filtrirt die gelbe Lösung von dem schwarzen Rückstande ab und wäscht diesen aus.

3. Den in 2. erhaltenen schwarzen Rückstand erhitzt man sammt dem Filterchen mit mässig verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wäscht aus, verbrennt das Filterchen, erhitzt die Asche mit Salpetersäure, verdünnt, filtrirt, vereinigt das Filtrat mit der erst erhaltenen Lösung, äschert das Filter ein und hebt die Filterasche, welche einen Theil des Goldes enthalten kann, auf. Die Lösung aber versetzt man mit ein wenig Salzsäure. Entsteht ein Niederschlag von Chlorsilber, so lässt man absitzen, filtrirt und führt das Chlorsilber zum Behufe der Wägung in Silber über, welches schliesslich auf seine Reinheit zu prüfen ist. Die klar gebliebene oder vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung verdampft man mit Schwefelsäure zur Abscheidung des Bleies, fällt aus dem Filtrat Kupfer und Wismuth, wenn solche vorhanden, mit Schwefelwasserstoff und aus

*) „Beiträge zur Metallurgie des Kupfers“, Zeitschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 27. 205; Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 176.

**) Vergl. meine Abhandlung in der Zeitschr. f. anal. Chem. 21. 229.

der davon abfiltrirten Flüssigkeit die hier vorhandenen Metalle der vierten Gruppe mit Schwefelammonium.

4. Die in 2. erhaltene Schwefelleberlösung fällt man mit Salzsäure, filtrirt, behandelt den viel beigemischten Schwefel enthaltenden Niederschlag sammt dem Filter mit Brom enthaltender Salzsäure, bis alles Lösliche gelöst ist, filtrirt, wäscht aus, entfernt das vorhandene freie Brom mittelst Ammoniaks, säuert mit Salzsäure an, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, filtrirt die Schwefelmetalle ab, löst sie in schwach gelbem Schwefelammonium, filtrirt, verdampft die Lösung in einem Porzellantiegel zur Trockne, oxydirt den Rückstand vorsichtig mit rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne, fügt Natronhydrat und eine geringe Menge salpetersauren Natrons zu, schmelzt und bewirkt die Trennung des Antimons, Zinns und Arsens, falls solche sämmtlich hier vorhanden sind, nach der Bd. I, S. 634 (201) angegebenen Methode von H. Rose. Die Filterchen, durch welche man die Lösung der Schwefelmetalle in Schwefelammonium und die durch Salzsäure und Weinsteinsäure bewirkte Lösung des antimonsauren Natrons filtrirt hat, äschert man nach dem Auswaschen ein und behandelt die Asche, zu der man auch die oben aufbewahrte gibt, mit Königswasser. Man verdünnt, filtrirt, dampft mit Salzsäure ein, um die Salpetersäure zu verjagen, und fällt aus der auf einen kleinen Rest eingedampften Flüssigkeit das Gold durch Eisenchlorür.

Ist Zinn nicht vorhanden, so trennt man in der durch Brom-Salzsäure erhaltenen Lösung — nach Entfernung des freien Broms durch Ammoniak — Antimon und Arsen besser nach der Methode von Bunsen (vergl. Bd. II, S. 454 und 455), muss aber dann die gewogenen Schwefelmetalle noch auf Gold prüfen.

5. In etwa 20 Grm. der in 1. erhaltenen Lösung bestimmt man das Kupfer nach der beim Cementkupfer (Bd. II, S. 510) angegebenen Methode.

6. 1 Liter der in 1. erhaltenen Flüssigkeit, entsprechend 50 Grm. Kupfer, versetzt man mit vier Tropfen Salzsäure. Entsteht hierdurch Trübung oder Niederschlag von Chlorsilber, so lässt man in der Wärme absitzen, fügt einen weiteren Tropfen Salzsäure zu und beobachtet, ob alles Silber ausgefällt ist. Entstände noch eine Trübung, so müssten noch ein paar Tropfen Salzsäure zugefügt werden; ein irgend erheblicher Ueberschuss derselben ist aber zu vermeiden. Das Chlorsilber führt man zum Behufe der Wägung am besten in metallisches Silber über. Die gefundene Menge verdoppelt und zu der in 3. erhaltenen addirt, liefert das Silber in Procenten.

7. Die in 6. erhaltene, durch Salzsäure klar gebliebene oder vom Chlorsilber abfiltrirte Lösung bringt man in eine Porzellanschale, fügt vorsichtig 85 Grm. reine concentrirte Schwefelsäure zu, welche man zuvor mit Wasser verdünnt hat, verdampft bis alle Salpetersäure entwichen ist, fügt Wasser zu, erwärmt bis alles schwefelsaure Kupferoxyd sich gelöst hat, filtrirt die Flüssigkeit in einen 2 Liter fassenden Messkolben, wäscht das ungelöst gebliebene schwefelsaure Bleioxyd erst mit Schwefelsäure

enthaltendem Wasser, dann mit (besonders aufzufangendem) Weingeist aus, wägt es (Bd. I, S. 315) und prüft es auf seine Reinheit, indem man es mit einer etwas freies Ammoniak enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammon kocht. Bliebe auch bei wiederholtem Auskochen damit ein unlöslicher Rückstand, so wäre derselbe vom schwefelsauren Bleioxyd abzuziehen und weiter zu prüfen.

8. Die in 7. erhaltene, vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung bringt man auf 2 Liter, mischt, bringt in vier Kochflaschen von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt je $^1/_2$ Liter*) der Lösung, verdünnt den Inhalt jeder Kochflasche mit etwa $^1/_2$ Liter Wasser, bringt in jede der vier Kochflaschen 50 CC. Salzsäure von 1,12 specif. Gew., erwärmt auf etwa 70° C. und fällt das Kupfer etc. mit Schwefelwasserstoff. Den Inhalt der vier Kochflaschen bringt man nach dem Erkalten in eine gewogene, etwa 6 Liter fassende Flasche mit Glasstopfen, spült die Kochflaschen wiederholt mit Schwefelwasserstoffwasser nach, so dass deren Inhalt vollständig in die grosse Flasche gelangt, mischt genau und wägt die Flasche. Zieht man von dem Gesammtgewicht das der leeren Flasche und das des Schwefelkupfers, dessen Menge man aus der des Kupfers berechnet, ab, so erhält man das Gewicht der in der Flasche vorhandenen Lösung. Nach dem Absitzen zieht man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit so weit als möglich ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Lösung und erfährt so die Menge der abgehobenen Flüssigkeit. Man filtrirt dieselbe, verdampft sie in einer Porzellanschale, bis die Schwefelsäure zum bei weitem grössten Theil entwichen ist, erhitzt zuletzt mit etwas Salpetersäure, versetzt mit Ammon, filtrirt, löst den Niederschlag in Salzsäure, fällt wieder mit Ammon und bestimmt in dem Niederschlag etwa vorhandenes Eisen, nach Bd. I, S. 573 (77). Aus dem Filtrat fällt man nach Zusatz von essigsaurem Ammon und nach dem Ansäuern mit Essigsäure Nickel, Kobalt und Zink, welche nach Bd. II, S. 361, 393 und 394 zu bestimmen und zu trennen sind. Die erhaltenen Mengen Eisen, Nickel, Kobalt und Zink sind schliesslich, da sie nur aus einem Theil der vom Schwefelkupfer abgezogenen Lösung stammen, vom Theil aufs Ganze zu berechnen.

9. Zu dem Niederschlag sammt dem Reste der Lösung, welche in der grossen Flasche geblieben sind, setzt man Kali- oder Natronlauge, bis die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, dann eine etwas Zweifach-Schwefelalkalimetall enthaltende Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium in genügender Menge, so dass sicher alles Schwefelantimon und Schwefelarsen gelöst werden kann, und erwärmt gelinde längere Zeit. Man verdünnt alsdann mit Wasser stark, mischt, wägt, hebt die Flüssigkeit so weit als möglich ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlag und dem Reste der

*) Der Grund, weshalb ich die in jede Kochflasche kommende Flüssigkeit zu messen rathe, ist der, dass beim Verunglücken des Inhaltes einer Kochflasche nicht die ganze Arbeit verloren ist.

Lösung und erfährt so wieder die Menge der abgehobenen Flüssigkeit. Man filtrirt dieselbe, säuert sie mit Salzsäure an und lässt absitzen. Aus der in 8. gegebenen Darlegung folgt, dass man die Kupfermenge leicht berechnen kann, von welcher die aus der Schwefelalkalimetall enthaltenden Lösung gefällten Schwefelmetalle der sechsten Gruppe stammen. Da dieselben mit viel überschüssigem Schwefel gemengt sind, filtrirt man den Niederschlag nach dem Absitzen, wäscht ihn aus, behandelt ihn noch feucht mit Brom enthaltender Salzsäure, verdünnt, filtrirt, versetzt mit Ammon, bis die Lösung farblos geworden, dann nach längerem gelindem Erwärmen mit Salzsäure. Aus der klaren Lösung fällt man jetzt die Metalle der sechsten Gruppe mit Schwefelwasserstoff und trennt sie wie in 4. angegeben. Die erhaltenen Mengen sind vom Theil aufs Ganze zu berechnen.

10. Den in 9. von der Hauptmenge der Schwefelalkalimetall enthaltenden Flüssigkeit getrennten Niederschlag von Schwefelkupfer bringt man jetzt auf das Filter, durch welches man die Flüssigkeit filtrirt hat, wäscht ihn mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium enthaltendem Wasser aus, löst ihn dann in Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, filtrirt, verdampft die Lösung unter Zusatz überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt die Salzmasse mit Wasser auf und filtrirt nach längerem Absitzen. Den unlöslichen Rückstand, in welchem alles Wismuth als basisches Chlorwismuth enthalten ist, löst man in Salzsäure, fügt Kalilauge zu bis die Flüssigkeit alkalisch ist, dann Cyankalium in einigem Ueberschuss und Schwefelkalium. Es scheidet sich das Wismuth als Schwefelwismuth aus, während das noch beigemischte Kupfer gelöst bleibt. Da das Schwefelwismuth etwas Schwefelnickel enthalten kann, löst man es in Salpetersäure, fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff und bestimmt das nun reine Schwefelwismuth entweder als solches (Bd. I, S. 343. 3.) oder indem man das Schwefelwismuth in Wismuthoxyd überführt.

11. 400 CC. der in 1. erhaltenen Lösung, entsprechend 20 Grm. Kupfer, versetzt man mit Ammon, bis der grösste Theil der freien Salpetersäure abgestumpft ist, dann mit einigen Tropfen einer Lösung von salpetersaurem Baryt und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Enthält das Kupfer irgend erhebliche Spuren von schwefliger Säure (als solche ist etwa vorhandener Schwefel im Werkkupfer vorhanden, Hampe*), so entsteht ein geringer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, welcher abzufiltriren und zu bestimmen ist. Sehr geringe Mengen schwefliger Säure lassen sich aber auf diese Weise nicht entdecken, weil schwefelsaurer Baryt in der Lösung des salpetersauren Kupferoxyds nicht ganz unlöslich ist. Zur Ermittelung sehr geringer Mengen muss man daher das Kupfer (etwa 30 bis 40 Grm.) nach Hampe**)

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13, 222.

**) Das. 13, 223.

im Strome reinen und trocknen Chlorgases behandeln und in den übergehenden flüchtigen Producten die Schwefelsäure bestimmen. Zur Aufnahme des Kupfers dient eine Röhre von schwer schmelzbarem böhmischem Glase, welche nach ihrem Ausgangsende hin eine erst abwärts, dann wieder aufwärts gehende Biegung hat. Die Röhre wird so gelegt, dass sie nach dem Ausgangsende hin etwas geneigt ist. Das Ausgangsende verbindet man mit einer Peligot'schen Kugelröhre und diese mit einer weiteren. Vulkanisirter Kautschuk ist bei Herstellung des Apparates gänzlich auszuschliessen. Die Peligot'schen Röhren werden zum Theil mit Wasser gefüllt und dieses vor dem Versuche mit Chlorgas gesättigt. Damit dieses rein und frei von Feuchtigkeit ist, muss es gut gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet werden. Wenn der Apparat zusammengestellt ist, erwärmt man das Kupfer kurze Zeit. Dasselbe vereinigt sich unter Erglühen mit dem Chlor zu Chlorür, welches in den niedergebogenen Theil der Röhre abfliesst. Sobald nur noch wenig Kupfer übrig ist, erwärmt man die Röhre wieder und mässigt zugleich den Gasstrom. Nach Beendigung des Versuchs vereinigt man den Inhalt der Vorlagen, erhitzt bis das Chlor entwichen ist und bestimmt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

In Betreff einer weiteren Methode zur Bestimmung der im Raffinadkupfer vorkommenden schwefligen Säure siehe 13.

12. 400 CC. der in 1. erhaltenen Lösung verdampft man wiederholt mit Salzsäure um die Salpetersäure zu entfernen, verdünnt mit etwa 1200 CC. Wasser, fällt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, bringt das Ganze in eine gewogene, etwa 2 Liter fassende Flasche, spült nach, mischt und wägt. Man lässt absitzen, zieht so viel als möglich von der überstehenden Flüssigkeit ab, wägt die Flasche mit dem Niederschlage und dem Reste der Lösung und erfährt so, welcher Kupfermenge die abgehobene Flüssigkeit entspricht (vergl. 8). Man filtrirt diese, dampft sie unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure auf einen kleinen Rest ein und bestimmt etwa darin enthaltene, aus einem Phosphorgehalte des Kupfers stammende Phosphorsäure nach Bd. I, S. 404. β.

13. Zur Bestimmung des im Werkkupfer etc. enthaltenen Sauerstoffes, der, wie Hampe (a. a. O.) nachgewiesen hat, theils mit Kupfer zu Kupferoxydul, theils mit anderen Metallen zu Oxyden und Säuren und theils mit Schwefel zu schwefliger Säure verbunden ist, bedient man sich der folgenden von Hampe*) angegebenen Methode, welche bei Einhaltung aller Vorsichtsmaassregeln, aber auch nur dann, sehr genaue Resultate liefert.

Das völlig blanke Kupfer verwandelt man mit einer nicht zu groben englischen Feile in Späne, siebt diese durch ein Haarsieb, zieht beigemengte Eisentheilchen mit einem Magneten aus und kocht das Kupferpulver mit verdünnter Kalilauge, wobei Spuren von Fett durch Lösung

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 202.

und Papierfäserchen durch Abgiessen entfernt werden. Man wäscht das so gereinigte Kupfer vollkommen aus und trocknet es rasch.

Die Sauerstoffbestimmung darin geschieht durch Ermittelung des Gewichtsverlustes, welchen das Kupferpulver beim Glühen in Wasserstoff erleidet. Zur Reduction dient eine an beiden Seiten ausgezogene Kugelröhre aus böhmischem Glas. Man erhitzt dieselbe in einem Strome trockner Luft, lässt sie darin erkalten, verschliesst sofort beide Enden mit kleinen Kautschukröhren, in welchen Glasstäbchen stecken, wägt, bringt das getrocknete Kupferpulver (etwa 30 Grm.) in die Kugel und wägt wieder. Man leitet jetzt völlig reine trockne Kohlensäure durch die Röhre. Die Kohlensäure wird mittelst eines constanten Apparates durch Salzsäure aus Marmor entwickelt *). Den Entwickelungsapparat setzt man schon 2 Stunden vor dem Gebrauche in Thätigkeit und leitet die Kohlensäure zum Behufe der Reinigung und Trocknung erst durch eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron, dann durch eine Stücke dieses Salzes enthaltende Röhre, eine gelöstes salpetersaures Silberoxyd enthaltende Waschflasche, eine Röhre mit Bimssteinstücken, welche mit der gleichen Lösung getränkt sind, eine Flasche mit concentrirter Schwefelsäure und eine Röhre mit porösem Chlorcalcium. Nachdem die Kohlensäure etwa 5 Minuten die das Kupfer enthaltende Kugelröhre durchstrichen hat, erhitzt man diese ganz mässig, um jede Spur von Feuchtigkeit zu entfernen. Brenzliche Producte dürfen dabei nicht entweichen. Zu starkes Erhitzen des Kupfers ist zu vermeiden, weil sonst bei arsensaure Salze enthaltenden Kupfern ein Anflug von arseniger Säure sich bilden würde.

Nach dem Erkalten im Kohlensäurestrom verdrängt man die Kohlensäure durch trockne Luft, verschliesst und wägt die Röhre. Die Differenz dieses Gewichtes und des früheren wird nur wenige Milligramm betragen. Man lässt jetzt einen ganz langsamen Strom reinen Wasserstoffgases über das Kupfer streichen und erhitzt anfangs langsam, später bis zum wirklichen Glühen sämmtlichen Kupfers, welche Temperatur etwa 15 Minuten erhalten wird. Während des Erhitzens bildet sich Wasser und bei unreinen Kupfern in dem oberen Theil der Kugel und dicht hinter ihr auch wohl ein schwarzes Sublimat von etwas Arsen, Antimon und Blei. Deshalb muss das Röhrenende hinlänglich lang und der Wasserstoffstrom so langsam sein, dass auf keinen Fall Theile des Sublimates die Röhre verlassen können.

Bei Kupfern, welche schweflige Säure enthalten, entweicht mit den Wasserdämpfen etwas Schwefelwasserstoff. Da man dessen Menge kennen muss, so leitet man das entweichende Gas durch alkalische Bleilösung

---

*) Die in Marmor enthaltene Luft entfernt man nach A. Bernthsen (Zeitschr. f. anal. Chem. 21. 63) leicht, indem man die Stückchen in einer dickwandigen Flasche mit Wasser bedeckt und dann das Gefäss mittelst der Wasserstrahlpumpe oder einer anderen Luftpumpe gut evacuirt.

oder auch durch Brom enthaltende Salzsäure und bestimmt ihn wie Bd. II, S. 429 *).

Nachdem das Kupfer im Wasserstoffstrome vollständig erkaltet und dieses Gas durch trockne Luft ersetzt ist, wird die Röhre verschlossen und gewogen. Der stattgehabte Gewichtsverlust, verringert um die Menge des als Schwefelwasserstoff entwichenen Schwefels, gibt die Menge des Sauerstoffs an.

b. Zweite Methode, wobei das Kupfer elektrolytisch abgeschieden wird, nach Hampe **).

1. Man verwendet zur Hauptanalyse das Kupfer in abgemeisselten blanken Stücken und wägt 2 Portionen von je 25 Grm. ab. Man behandelt jede in einem Becherglase mit einer Mischung von 175 bis 180 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. und 200 CC. Wasser in mässiger Wärme, bis alles Lösliche gelöst ist, und verdampft jede Flüssigkeit ohne zuvor einen etwa gebliebenen unlöslichen Rückstand abzufiltriren, nach Zusatz von 25 CC. reiner concentrirter Schwefelsäure, welche man vorher mit Wasser verdünnt hat, im Wasserbade zur Trockne; dann erhitzt man stärker bis alle freie Schwefelsäure sich verflüchtigt hat. Jede der völlig erkalteten Schalen bedeckt man mit einer Glasschale, fügt vorsichtig 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., dann allmählich 350 CC. Wasser zu. Wenn alles schwefelsaure Kupferoxyd gelöst ist, fügt man titrirte Salzsäure (1 CC. = 0,001 Grm. Silber) in genau bemessener Menge zu, um das vorhandene Silber, dessen Quantität man vorher durch Ansieden und Cupelliren (Bd. II, S. 472 u. 473) ermittelt hat, genau auszufällen. Man lässt 24 Stunden stehen und filtrirt dann die aus schwefelsaurem Bleioxyd, Chlorsilber, Antimonsäure, beziehungsweise antimonsauren Salzen bestehenden Niederschläge durch kleine Filter gesondert ab und wäscht Schalen und Filterchen völlig aus. Die Niederschläge heissen I, a und b. Die Schalen spült man dann mit heisser concentrirter Salzsäure aus, um fest anhaftende Reste von Antimonsäure sicher zu entfernen, vereinigt beide Lösungen, verdünnt mit Wasser, fällt mit Schwefelwasserstoff und hebt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage von Schwefelantimon etc., welcher II heissen mag, einstweilen auf.

2. Die beiden in 1. erhaltenen Kupferlösungen nebst Waschwassern, jede 400 bis 450 CC. betragend, bringt man gesondert in Gläser von 9,2 cm Weite und 15 cm Höhe und fällt das Kupfer elektrolytisch (Bd. II, S. 502). Der anzuwendende Strom muss so stark sein, dass er aus verdünnter Schwefelsäure (1 : 22) in 30 Minuten 130 CC. Knallgas entbindet.

---

*) Die so erhaltenen Schwefelmengen stimmten bei den von Hampe (Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 226) angestellten Versuchen mit den durch Erhitzen des Kupfers im Chlorstrom erhaltenen im Ganzen in ziemlich befriedigender Weise überein.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 180.

Es ist wichtig, dass diese Stromstärke annähernd eingehalten wird. Die Ausfällung des Kupfers aus einer Lösung dauert etwa 72 Stunden. Wenn die Flüssigkeit farblos oder fast farblos geworden und sich auf neu eingetauchten Stellen des Platinconus bei weiterer Stromwirkung nur noch ein Hauch von Kupfer absetzt, lässt man bei fortwirkendem Strom die Flüssigkeit in einen grossen, etwa 4 Liter haltenden Kolben abfliessen und wäscht nach, bis die Gasentwickelung am positiven Pol aufhört und die Flüssigkeit somit nicht mehr sauer ist. Man unterbricht jetzt den Strom, spritzt den das abgelagerte Kupfer enthaltenden Conus erst mit Wasser, dann mit Weingeist ab, trocknet rasch (am besten durch Einhalten in die heisse Luft, welche aus einer von unten erhitzten grossen Platin- oder Silberschale aufsteigt) und wägt das Kupfer. Die zwei so ausgeführten Kupferbestimmungen controliren sich somit gegenseitig. Ist das Kupfer von heller, reiner Farbe, so ist dies ein sicherer Beweis, dass sich auf demselben noch kein Antimon und Arsen abgeschieden hat, was der Fall sein würde, wenn man den Strom nach völliger Ausfällung des Kupfers noch fortwirken liesse. Da das Kupfer noch auf Wismuth geprüft werden muss (vergl. Bd. II, S. 522. 8.), so ist es einstweilen aufzuheben.

3. Man spritzt die in 2. benutzten Heber und Platinspiralen mit Wasser in die grossen Kolben ab, löst die geringen Mengen des an den Platinspiralen anhaftenden Bleihyperoxyds in heisser Salzsäure über einer und derselben Porzellanschale, verdampft die auch etwas Platinchlorid enthaltende Lösung mit Schwefelsäure zur Trockne, glüht den Rückstand, löst das schwefelsaure Bleioxyd in heisser Salzsäure, setzt Ammon zu bis alkalisch, dann Salpetersäure bis eben sauer, fällt mit Schwefelwasserstoff und bewahrt die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, welchen ich III nenne, einstweilen auf.

4. Die in 2. erhaltenen, in den grossen Kolben enthaltenen Flüssigkeiten kocht man in diesen ein, vereinigt sie in einer Porzellanschale und verdampft die Flüssigkeit anfangs auf dem Wasserbade; zuletzt erhitzt man stärker, bis die freie Schwefelsäure fast vollständig verflüchtigt ist und sich in der Schale nur noch wenige Tropfen befinden. Nach dem Erkalten fügt man concentrirte Salzsäure zu, erwärmt, verdünnt, filtrirt die kleine Menge aus den Gefässen stammender Kieselsäure ab, sättigt mit Schwefelwasserstoff, lässt bei 75° C. 24 Stunden stehen, wiederholt die Sättigung mit diesem Gase und lässt dessen Ueberschuss bei mässiger Wärme abdunsten, um sicher vollständige Fällung allen Arsens zu bewirken. Man filtrirt nun auf einem geeigneten Filterchen ab: a) den Niederschlag von Schwefelblei III (siehe 3), b) den Niederschlag von Schwefelantimon etc. II (siehe 1) und c) — nach vorheriger Entfernung der Filtrate von III u. II — den Schwefelwasserstoffniederschlag aus der elektrolysirten Flüssigkeit. Der Niederschlag wird gut ausgewaschen, aber nicht getrocknet, er heisse IV, das Filtrat aber eingedampft, bis aller Schwefelwasserstoff verjagt ist, mit etwas Salpetersäure gekocht und mit Ammon im Ueberschuss versetzt. Entsteht ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat,

so löst man denselben wieder in Salzsäure, fällt nochmals mit Ammon, wägt das Eisenoxyd und controlirt die gewichtsanalytische Bestimmung des Eisens durch eine maassanalytische. Aus der ammoniakalischen Lösung aber fällt man Nickel und Kobalt elektrolytisch (Bd. II, S. 396) und trennt sie dann durch salpetrigsaures Kali (Bd. I, S. 582. 9.).

5. Man entfernt nun die zu vereinigenden Niederschläge I. a. und b. (vergl. 1.) möglichst vollständig von den Filtern, behandelt diese in einem Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure, verdampft zur Trockne, fügt zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanzen etwas salpetersaures Ammon zu, erhitzt vorsichtig, schüttet nach dem Erkalten den Niederschlag in den Tiegel und schmelzt dessen Inhalt mit der dreifachen Menge kohlensauren Natrons und Schwefels bei möglichstem Luftabschluss. Man lässt die Schmelze in Wasser vollständig zerfallen, filtrirt die heisse, gelbe Lösung durch das den noch feuchten Niederschlag IV. (vergl. 4.) enthaltende Filter und wäscht erst mit verdünnter Schwefelkaliumlösung, dann mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Filtrat enthält alles Arsen, Antimon und Zinn (auch etwaige Spuren von Gold) in Gestalt von Sulfosalzen, der Niederschlag (V.) alles Blei und Silber und die hier vorhandenen Antheile Wismuth und Kupfer.

6. Die in 5. erhaltene Lösung der Sulfosalze fällt man mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt, löst den Niederschlag in frisch bereitetem Schwefelammonium und verdampft die Lösung zur Trockne. Ist nun bloss Antimon und Arsen zugegen, so erhitzt man den Rückstand mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, setzt Weinsteinsäure, dann Ammon zu, filtrirt, fällt die Arsensäure mit Magnesiamixtur, filtrirt nach längerem Stehen, löst in Salzsäure, fällt wieder mit Ammoniak und wägt entweder die arsensaure Ammonmagnesia (Bd. I, S. 369, 2.) oder man löst sie in Salzsäure, fällt das Arsen mit Schwefelwasserstoff, bestimmt im eingeengten Filtrat die Magnesia (Bd. I, S. 239, 2.) und berechnet aus deren Menge die Arsensäure. Das letztere Verfahren empfiehlt Hampe namentlich dann, wenn etwas grössere Mengen von Arsen vorhanden sind. Das von der arsensauren Magnesia getrennte Filtrat säuert man an, fällt das Antimon durch Schwefelwasserstoff und bestimmt kleine Mengen als antimonsaures Antimonoxyd (Bd. I, S. 356, 2.), grössere als wasserfreies Schwefelantimon (Bd. I, S. 355, unten). Wäre auch Zinn zugegen (ein Fall, auf welchen Hampe nicht speciell Rücksicht nimmt), so müsste man den durch Abdampfen der alle drei Schwefelmetalle enthaltenden Schwefelammoniumlösung erhaltenen Rückstand mit rauchender Salpetersäure oxydiren und die Trennung des Antimons, Zinns und Arsens nach Bd. I, S. 634, a. bewerkstelligen.

7. Den in 5. erhaltenen Niederschlag V löst man in dem zu bedeckenden Trichter in erwärmter, mässig verdünnter Salpetersäure durch wiederholtes Uebergiessen, wäscht aus, trocknet und verbrennt das Filter, bringt die Asche zur salpetersauren Lösung, kocht auf, filtrirt und fällt — falls nur wenig Wismuth vorhanden ist — das Silber durch

Salzsäure, bestimmt dann das Blei durch Abdampfen mit Schwefelsäure und trennt schliesslich im Filtrat Kupfer und Wismuth durch kohlensaures Ammon. Bei grösseren Mengen von Wismuth neutralisirt man die salpetersaure Lösung mit kohlensaurem Natron, fügt Cyankalium im Ueberschuss zu, filtrirt den das Blei- und Wismuthoxyd enthaltenden Niederschlag ab, fällt aus dem Filtrate das Silber durch vorsichtiges Ansäuern mit Salpetersäure als Cyansilber (Bd. I, S. 301, 3.), verdampft das Filtrat mit Schwefelsäure zur Trockne, um die Cyanverbindungen zu zerstören, und fällt aus der salzsauren Lösung des Kupfers dieses als Schwefelkupfer. Das Gemenge von Blei- und Wismuthoxyd aber löst man in heisser Salzsäure, verdampft bis auf einen kleinen Rest und giesst diesen in viel Wasser. Nach 24 Stunden filtrirt man den alles Wismuth enthaltenden Niederschlag von basischem Chlorwismuth ab, löst ihn in Salpetersäure, fällt das Wismuth mit kohlensaurem Ammon, kocht, filtrirt nach 24 Stunden ab und bestimmt das Wismuth als Oxyd (Bd. I, S. 341, 1. a.). Aus dem das Blei enthaltenden Filtrate aber fällt man dieses durch Schwefelammonium und führt das Schwefelblei in schwefelsaures Bleioxyd über.

8. Das in 7. bestimmte Wismuth war das, welches beim Auflösen des Kupfers in Salpetersäure im Rückstande blieb; das in die salpetersaure Lösung übergegangene Wismuth findet sich dagegen in dem elektrolytisch ausgeschiedenen Kupfer und muss darin bestimmt werden. Man löst dasselbe zu dem Behufe in Salpetersäure (für 50 Grm. Kupfer gebraucht man etwa 350 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht) und kocht die Lösung in einem grossen Kolben mit in grossem Ueberschuss zuzusetzender Salzsäure, bis alle Salpetersäure entfernt ist. Man verdampft in einer Porzellanschale im Wasserbade, bis der Ueberschuss der Salzsäure entfernt ist und der Rückstand braune Farbe angenommen hat, und giesst dann eine grosse Menge kochenden Wassers hinzu. Es scheidet sich alles Wismuth als basisches Chlorwismuth aus, gemengt mit etwas basischem Kupfersalz. Man filtrirt nach 24 Stunden ab und trennt beide Metalle entweder geradezu oder nach nochmaliger Fällung ihrer salzsauren Lösung durch Wasser mit kohlensaurem Ammon.

9. Die von Hampe empfohlenen Methoden zur Bestimmung des Schwefels und des Gesammtsauerstoffs habe ich bereits oben (Bd. II, S. 516 und 517) angegeben. Die Bestimmung des Phosphors hat Hampe in seiner Abhandlung nicht besprochen.

c. Ermittelung der Verbindungsformen, in denen die im Werkkupfer etc. enthaltenen fremden Metalle vorhanden sind (nach Hampe*).

Man nahm früher an, dass die fremden Metalle im Werkkupfer als regulinische Metalle enthalten seien. Jetzt weiss man aber, dass die-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 188.

selben zum Theil in Form von Oxyden und Säuren darin vorkommen. Auf diesen Umstand hat zuerst Fleitmann*) auf Grund einer Untersuchung von Reischauer**) aufmerksam gemacht, Hampe***) aber hat den Gegenstand einer umfassenden Bearbeitung unterworfen und die im Folgenden mitzutheilenden Methoden ermittelt, welche es ermöglichen festzustellen, in welchem Zustande die fremden Metalle im Werkkupfer etc. enthalten sind. Die Untersuchung erfordert zwei Versuchsreihen, nämlich die quantitative Analyse der Rückstände, welche hinterbleiben:

1. Beim Behandeln des Kupfers mit Salpetersäure,
2. Beim Behandeln des Kupfers mit salpetersaurem Silberoxyd.

Ausserdem muss noch die Menge des Sauerstoffs bekannt sein, beziehungsweise ermittelt werden, welche im Ganzen und welche mit Kupfer zu Kupferoxydul verbunden im Werkkupfer etc. enthalten ist.

In Betreff der Begründung der analytischen Methoden verweise ich auf die Hampe'sche Originalabhandlung, hier beschreibe ich nur die Ausführung der Methode.

1. Man behandelt 300 Grm. der blank gefeilten Kupferstücke in einem etwa 10 Liter fassenden Kolben mit einer Mischung von 4 Liter Wasser und 2,5 Liter Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. in mässiger Wärme. Wenn alles Kupfer verschwunden, lässt man absitzen, giesst zunächst die vollkommen klare Flüssigkeit in ein anderes Gefäss ab, den Niederschlag aber spült man in ein Becherglas, wäscht ihn durch Decantation aus, filtrirt aber die abgegossenen Flüssigkeiten durch ein kleines Filter, um jedem Verlust vorzubeugen. Nachdem man den Inhalt des Filters zu dem ungelöst gebliebenen Rückstande gespült hat, kocht man wiederholt mit concentrirter Salpetersäure, wobei noch etwas Kupfer in Lösung geht, beseitigt sodann den Goldgehalt des Rückstandes durch Chlorwasser und einen etwaigen Gehalt an Chlorsilber durch öfteres Ausziehen mit wässerigem Ammoniak. Da der Rückstand ausser antimonsauren Salzen auch Antimonsäurehydrat enthalten kann, welches letztere aus im Werkkupfer enthaltenem metallischem Antimon stammt, so behandelt man denselben zur Entfernung des Antimonsäurehydrats mit heisser ziemlich starker Salzsäure, in der Weinsteinsäure gelöst ist, bis das Filtrat bei Prüfung mit Schwefelwasserstoff kein Antimon mehr erkennen lässt. Der so behandelte und vollkommen ausgewaschene Rückstand wird schliesslich auf einem bei 100° C. getrockneten Filter gesammelt und gewogen. Man schüttet denselben schliesslich so weit möglich in einen Porzellantiegel, wägt das Filter mit dem noch Anhaftenden zurück und erfährt so die Menge des zur weiteren Analyse dienenden Antheiles. Man schmelzt denselben mit der dreifachen Menge eines Gemisches aus gleichen Theilen kohlensauren Natrons und Schwefels, zieht die Schmelze

*) Dingler's polytechn. Journ. 175. 32.

**) Dingler's polytechn. Journ. 173. 195, — Journ. f. prakt. Chem. 92. 508.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 188.

mit Wasser aus, filtrirt und bestimmt in der Lösung Antimon und eventuell Arsen und Zinn nach den in §. 263 b. angegebenen Methoden, den Rückstand aber löst man in Salpetersäure, scheidet die Kieselsäure durch Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Salpetersäure ab, fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, löst den Niederschlag in Salpetersäure, dampft die Lösung mit Salzsäure bis fast zur Trockne und verdünnt mit vielem Wasser. Das ausgeschiedene basische Chlorwismuth löst man in Salpetersäure, fällt mit kohlensaurem Ammon und bestimmt das Wismuth als Oxyd. Die Bestimmung des Bleies, Kupfers, Nickels, Kobalts und Eisens geschieht nach den §. 263 b. angegebenen Methoden.

Bei den von Hampe ausgeführten Analysen von hammergaarem und übergaarem Kupfer von Oker bestand der in Salpetersäure unlösliche Rückstand zu etwa 75 Proc. aus antimonsaurem Wismuthoxyd ($Bi\,O_3, 3\,SbO_5$), der Rest aber aus antimonsauren Salzen des Bleies, Kupferoxyduls, Eisenoxyds, Nickel- und Kobaltoxyduls. Die in kleiner Menge gefundene Kieselsäure entstammte allem Anscheine nach den Glasgefässen. Dass die antimonsauren Salze bereits im Werkkupfer enthalten waren und sich nicht erst beim Behandeln desselben mit Salpetersäure gebildet hatten, bewies Hampe bei den von ihm untersuchten Kupfersorten in der Art, dass er je 50 Grm. im Wasserstoffstrom zum Schmelzen erhitzte und das rückständige Kupfer in Salpetersäure löste. Es löste sich nun bis auf eine Spur Gold vollständig auf. Diesen Beweis wird man bei Untersuchung anderer Kupfersorten in gleicher Weise zu führen haben, wenn man in Betreff der Verbindungsformen der fremden Metalle völlige Sicherheit gewinnen will.

2. Für manche Metalle — namentlich für Arsen, Blei und Eisen — reicht das in 1. beschriebene Verfahren nicht zur Entscheidung aus, ob dieselben in regulinischer Form oder als Oxyde, beziehungsweise Salze, im Kupfer enthalten sind. Man ergänzt daher die in 1. vorgenommene Untersuchung durch die folgende:

8 bis 10 Grm. des Kupfers in Form dünn gewalzten Bleches, weniger gut in Form von Feilspänen (welche letzteren mit dem Magnet von mechanisch beigemengtem Eisen und durch Kochen mit verdünnter Kalilauge von anhängendem Fett befreit sein müssen) übergiesst man mit dem 100- bis 150 fachen Gewicht destillirten Wassers, worin etwas mehr völlig reines neutrales salpetersaures Silberoxyd gelöst ist, als zur vollständigen Umsetzung des Kupfers erfordert wird, rührt längere Zeit um, bis keine Kupfertheilchen mehr zu sehen sind und wiederholt dieses Umrühren während der nächsten 24 Stunden von Zeit zu Zeit. Man filtrirt alsdann, wäscht mittelst Absaugens vollständig aus, trocknet, entfernt vom Filter, fügt die Filterasche zu, behandelt mit Salpetersäure, filtrirt ein etwa ungelöst bleibendes Pulver ab und fällt nun das Silber durch Salzsäure unter Vermeidung eines irgend beträchtlichen Ueberschusses. Man verdünnt, decantirt, filtrirt, verdampft das Filtrat bis auf einen klei-

nen Rest, verdünnt und fällt unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff. Im Niederschlage werden dann Arsen, Antimon, Blei, Wismuth und Kupfer nach den in §. 263. b. angegebenen Methoden bestimmt unter Berücksichtigung des Umstandes, dass der Niederschlag noch etwas Schwefelsilber enthalten kann.

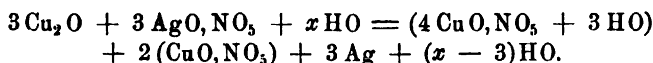
In Betreff des hier sich findenden Antimons ist zu merken, dass, wenn nicht alles Antimon in Form unlöslicher antimonsaurer Salze im Kupfer enthalten war, von den im Silberniederschlage befindlichen Antimonverbindungen etwas Antimon in die salpetersaure Lösung übergeht; bezüglich des sich hier findenden Kupfers aber ist zu beachten, dass es aus dem Kupferoxydul des Werkkupfers stammt und zur quantitativen Bestimmung des ersteren dient (siehe unter 4.).

In dem vom Schwefelwasserstoffniederschlage getrennten Filtrat bestimmt man schliesslich das Eisen, welches im Kupfer als Oxyd oder Salz vorhanden war.

Die Untersuchung der vom Silberniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, die neben dem überschüssigen salpetersauren Silberoxyd und dem salpetersauren Kupferoxyd die Mengen des Nickels, Kobalts und Arsens enthält, welche im Kupfer regulinisch enthalten waren, ist überflüssig. Sie kann aber zur Controle vorgenommen werden.

3. Die Bestimmung des Gesammtsauerstoffs wird nach der Bd. II, S. 518 beschriebenen Methode ausgeführt.

4. Zur Bestimmung des in Form von Kupferoxydul vorhandenen Sauerstoffs und somit auch des Kupferoxyduls*) muss die Umsetzung bekannt sein, welche stattfindet, wenn Kupferoxydul auf eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wirkt. Schon H. Rose hat diesen Gegenstand studirt und gezeigt, dass sich das Kupferoxydul in dieser Beziehung gerade so verhält wie ein Gemenge gleicher Aequivalente von Kupfer und Kupferoxyd, d. h. dass ein Gemenge von metallischem Silber und basischem Kupferoxydsalz ausgefällt wird. Hampe, der diese Umsetzung genau studirt hat, fand, dass das entstehende basische Kupfersalz eine bestimmte Zusammensetzung ($4\,CuO, NO_5 + 3\,HO$) hat und gibt für die in der Kälte verlaufende Zersetzung folgende Gleichung:



$$3\,Cu_2O + 3\,AgO, NO_5 + x\,HO = (4\,CuO, NO_5 + 3\,HO) + 2\,(CuO, NO_5) + 3\,Ag + (x - 3)\,HO.$$

Man findet sonach aus der in 2. im Silberniederschlag gefundenen Kupfermenge durch Multiplication mit 1,5 das als Kupferoxydul vorhanden gewesene Kupfer. Mit 1,6895 multiplicirt liefert jene die Menge des

*) Eine Kritik der von Aubel (Berggeist 12. 279, — Zeitschr. f. anal. Chem. 6. 456) angegebenen Methode zur Bestimmung des Kupferoxyduls in Gaarkupfer gibt Hampe in der Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 215 und eine Besprechung der nicht allgemein anwendbaren Methode das Kupferoxydul maassanalytisch zu bestimmen, daselbst S. 221.

Kupferoxyduls und mit 0,1895 multiplicirt die Menge des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs.

5. Der Schwefel, welchen man in Werkkupfern findet, kommt in solchen, welche Sauerstoffverbindungen enthalten, nicht in Form von Schwefelkupfer vor, denn dieses würde sich im flüssigen Kupfer mit dem Kupferoxydul umsetzen, auch würde Kupfersulfür nicht das Auftreten von Schwefelwasserstoff veranlassen können, welches beim Erhitzen von Gaarkupfer im Wasserstoffstrom sowohl von Hampe, als auch früher schon von Abel*) und von Dick**) beobachtet worden ist, vergl. Bd. II. S. 518, unten.

6. Um zu zeigen, wie sich aus den erhaltenen Resultaten die wahre Constitution eines Werkkupfers berechnen lässt, gebe ich im Folgenden die Zusammensetzung eines Raffinadkupfers von Oker nach der Analyse und Zusammenstellung von Hampe***) und theile, wo es erforderlich ist, in den zugefügten Bemerkungen mit, auf welche analytischen Ermittelungen sich die Resultate stützen. (Siehe nebenstehende Tabelle.)

Bemerkungen zu der nebenstehenden Uebersicht.

Aus dem in c. 1 erhaltenen Rückstand lässt sich erkennen: das im oxydirten Zustande vorhandene Nickel, Kobalt und Antimon (wenn letzteres nicht in Form zersetzbarer Antimoniate zugegen ist), ferner das als antimonsaures Wismuthoxyd vorhandene Wismuth. — Aus dem in c. 2 erhaltenen Rückstande lassen sich erkennen die Mengen des im oxydirten Zustande vorhandenen Nickels, Kobalts, Arsens, Eisens und Bleies, sowie die Menge des als Kupferoxydul vorhandenen Kupfers.

Daraus ergibt sich:

1. Differenz zwischen dem nach b. 2. ermittelten Gesammtgehalt an Kupfer und dem nach c. 4. ermittelten Gehalt an in Form von Kupferoxydul vorhandenem Kupfer.

2. Ermittelt nach c. 4.

3. Differenz zwischen dem nach b. 6. ermittelten Gesammtgehalt an Arsen und dem nach c. 1. und c. 2. ermittelten Gehalt an in Form von Arsensäure vorhandenem Arsen.

4. Ermittelt nach c. 2.

5. Differenz zwischen dem nach b. 6. ermittelten Gesammtgehalte an Antimon und dem nach c. 1. ermittelten Gehalt an in Form von Antimonsäure vorhandenem Antimon.

6. Ermittelt nach c. 1.

7. 8. 9. ermittelt nach c. 1. und c. 2. in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen von b. 4., b. 7. und b. 8.

---

*) Polyt. Centralbl. 1864, 904.

**) Berg- und Hüttenmännische Zeit. 1856, S. 329.

***) Zeitschr. f. anal. Chem 13. 228.

Zusammensetzung des Raffinadkupfers I von Oker.

Gefundene Gehalte an fremden Beimengungen ohne Rückricht auf ihre Verbindungsformen		Gefundene Gehalte an fremden Beimengungen mit Rücksicht auf ihre Verbindungsformen			
Cu = 99,325 Proc.	als Metall 99,1774 Proc. 1)				
	„ Oxydul 0,1476 „ 2)	= 0,1662 Proc.	Cu_2O,	darin	0,0186 Proc. Sauerstoff.
Ag = 0,072 „	„ Metall				
Au = 0,0001 „	„ „				
As = 0,130 „	„ „ 0,0467 „ 3)				
	„ Säure 0,0833 „ 4)	= 0,1273 „	AsO_5,	„	0,0440 „ „
	gebunden an BiO_3, PbO, Fe_2O_3 und Cu_2O etc.				
Sb = 0,095 „	„ Metall 0,0331 Proc. 5)				
	„ Säure 0,0619 „ 6)	= 0,0822 „	SbO_5	„	0,0205 „ „
Bi = 0,052 „	„ Oxyd 7), theils an SbO_5, theils an AsO_5 gebunden	= 0,058 „	BiO_3	„	0,006 „ „
Pb = 0,061 „	„ „ 8), „ „ SbO_5, „ „ AsO_5 „	= 0,0650 „	PbO	„	0,0040 „ „
Fe = 0,063 „	„ „ 9), „ „ SbO_5, „ „ AsO_5 „	= 0,090 „	Fe_2O_3	„	0,0270 „ „
Co = 0,012 „	„ Metall 10) 0,0113 Proc.				
	„ Oxydul 11) 0,0007 „	= 0,0008 „	CoO	„	0,0001 „ „
Ni = 0,064 „	„ Metall 12) 0,0631 „				
	„ Oxydul 13) 0,0009 „	= 0,0012 „	NiO	„	0,0003 „ „
S = 0,001 „	„ schweflige Säure	= 0,0020 „	SO_2	„	0,0010 „ „
O = 0,1166 „	davon 0,0186 Proc. als Kupferoxydul		Summe	=	0,1215 Proc. Sauerstoff.
	„ 0,0010 „ „ schweflige Säure				
	„ 0,0970 „ an fremde Metalle gebunden				
Sa. = 99,9917 Proc.					

10. und 12. Differenzen zwischen den nach b. 4. ermittelten Gesammtgehalten an Kobalt und an Nickel und den nach c. 1. ermittelten Gehalten an in Form von Oxydulen vorhandenem Kobalt und an Nickel.

11. und 13. ermittelt nach c. 1.

C. Kupferlegirungen.

§. 264.

Von den Kupferlegirungen sollen hier das Messing, die Legirung der Nickelmünzen und das Argentan besprochen werden. In Betreff der Analysen der Silberkupferlegirungen verweise ich auf Bd. I, S. 302 und 607, sowie Bd. II, S. 465. Die Kupferzinnlegirungen werde ich bei den Zinnverbindungen besprechen.

I. Das Messing.

Das Messing besteht aus 25 bis 40 Proc. Zink und 75 bis 60 Proc. Kupfer. Ausserdem enthält es in der Regel noch kleine Mengen von Blei, zuweilen geringe Quantitäten von Zinn und Spuren von Eisen. Seine Analyse lässt sich in ganz verschiedener Art vornehmen.

Erste Methode.

1. Löse etwa 2 Grm. in Salpetersäure, verdampfe die Lösung im Wasserbade zur Trockne, befeuchte den Rückstand mit Salpetersäure, setze etwas Wasser zu, erwärme, verdünne noch mehr und filtrire einen etwa gebliebenen Rückstand von Zinnoxyd, der nach Bd. I, S. 362 1. a. zu bestimmen wäre, ab. Zum Filtrate oder — wenn Zinn nicht oder nur in unbestimmbaren Spuren zugegen ist — direct zur Lösung füge etwa 20 CC. reine verdünnte Schwefelsäure, verdampfe auf dem Wasserbade zur Trockne, setze 50 CC. Wasser zu und erwärme. Bleibt schwefelsaures Bleioxyd ungelöst, so ist dasselbe abzufiltriren und mit Schwefelsäure enthaltendem Wasser auszuwaschen. Man entfernt alsdann das Becherglas, welches Filtrat und Waschwasser enthält, verdrängt die verdünnte Schwefelsäure durch Alkohol vollständig und bestimmt das schwefelsaure Bleioxyd nach Bd. I, S. 315. 3.

2. Aus dem genügend verdünnten Filtrate fällt man das Kupfer nach Zusatz von wässeriger schwefliger Säure mit Rhodankalium und führt das Kupferrhodanür zum Behufe der Wägung in Kupfersulfür über, vergl. Bd. I, S. 334. 3. b. Ich mache darauf aufmerksam, dass man die Asche des Filters, auf dem man das Kupferrhodanür gesammelt hat, lange bei Luftzutritt erhitzen muss, um sicher alle Filterkohle zu verbrennen, und dass man das Kupferrhodanür am besten erst bei Luftzutritt erhitzt, bevor man es mit Schwefel mengt und im Wasserstoffstrom glüht*).

*) Vergl. Busse (Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 56).

3. Die vom Kupferrhodanür abfiltrirte Lösung erhitzt man in einem geräumigen Kolben mit nach und nach zuzusetzender Salpetersäure, bis die in Folge der Zersetzung des Rhodanwasserstoffüberschusses eintretende Entwickelung von Kohlensäure und Stickoxydgas aufhört, verdampft fast zur Trockne, verdünnt, filtrirt wenn nöthig und stumpft die freie Säure zunächst, und zwar um Verlust durch Verspritzen zu vermeiden, in einer Kochflasche ab, erhitzt die fast neutrale Flüssigkeit, bis die Kohlensäure entwichen ist, bringt sie dann in eine Porzellanschale und fällt das Zink mit kohlensaurem Natron nach Bd. I, S. 250. 1. a. Man überzeuge sich einerseits durch Schwefelammonium, ob das Filtrat keine wägbaren Mengen von Zink mehr enthält, und prüfe andererseits das gewogene Zinkoxyd auf seine Reinheit. Zu dem Ende kocht man es mit Wasser wiederholt aus, filtrirt in eine Platinschale, verdampft zur Trockne, glüht den meist bleibenden geringen Rückstand von Alkalisalzen gelinde und bringt — vorausgesetzt, dass er sich in Wasser klar löst, sonst müsste filtrirt und die klare Lösung nochmals abgedampft werden — sein Gewicht von dem des Zinkoxyds in Abzug. Sodann überzeugt man sich, ob das Zinkoxyd sich klar in Salzsäure löst, bestimmt nöthigenfalls zurückbleibende Kieselsäure und zieht dieselbe ebenfalls vom Zinkoxydgewicht ab; endlich übersättigt man die kalte Chlorzinklösung, nach dem Verdünnen, mit Ammoniak, um zu erfahren, ob nicht etwa wägbare Spuren von Eisenoxyd ungelöst bleiben. Eventuell wären dieselben abzufiltriren, auszuwaschen, wieder in Salzsäure zu lösen und die Lösung nochmals mit Ammon zu fällen, um das Eisenoxydhydrat frei von Zinkoxyd zu erhalten.

Anstatt das Zink in der angegebenen Weise zu bestimmen, kann man es auch nach dem Zimmermann'schen Verfahren als Schwefelzink ausfällen und als solches wägen (vergl. Bd. II, S. 533, erste Methode).

Zweite Methode.

Man verfährt im Ganzen wie bei der ersten, bewirkt aber die Trennung des Kupfers vom Zink durch Schwefelwasserstoff nach Bd. I, S. 599. Ich mache bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, dass man nach Gerh. Larsen*) die vollständige Trennung des Kupfers vom Zink durch einmalige Fällung mit Schwefelwasserstoff bewirken kann, wenn man das Schwefelkupfer erst mit Salzsäure von 1,05 specif. Gew., welche man mit Schwefelwasserstoff gesättigt hat, und dann erst mit reinem Schwefelwasserstoffwasser auswäscht.

Dritte (theilweise elektrolytische) Methode.

Man löst etwa 2 Grm. Messing in Salpetersäure, verdampft die Lösung, löst den Rückstand in 20 CC. Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., verdünnt mit etwas Wasser, filtrirt etwa ungelöst bleibendes Zinnoxyd

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 312.

ab, verdünnt weiter zu 200 CC. und elektrolysirt nach Bd. II, S. 502. Das Kupfer erhält man an der negativen, das Blei als Hyperoxyd an der positiven Elektrode. Die letztere wird bei 100° getrocknet und gewogen, vergl. Bd. II, S. 502 und 503. Die von Blei und Kupfer freie Lösung verdampft man fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und bestimmt das Zink wie bei der ersten Methode durch Fällung mit kohlensaurem Natron etc.

Vierte (ganz elektrolytische) Methode.

Da man jetzt auch zuverlässige Methoden kennt das Zink elektrolytisch abzuscheiden, so kann man die Messinganalyse auch ganz auf elektrolytischem Wege vornehmen. Die vielen verschiedenen Verfahrungsweisen, welche zur elektrolytischen Abscheidung des Zinks empfohlen worden sind, zeigen aber schon, dass diese Methode der Zinkbestimmung nicht ganz so einfach ist und nicht ganz so leicht gelingt als die des Kupfers. Nachdem man das Kupfer und Blei wie bei der dritten Methode abgeschieden hat, handelt es sich jetzt um die elektrolytische Fällung des Zinks. Ich theile nun im Folgenden die Methode mit, welche sich von den vielen in Vorschlag gekommenen*) als die beste bewährt hat, nämlich die von H. Reinhardt und R. Ihle**), welche von dem von Classen und von Reis (siehe die Anmerkung*) angegebenen Verfahren nur insoweit abweicht, als jene die Fällung aus einer Lösung von oxalsaurem Zinkoxydkali, diese aus einer solchen von oxalsaurem Zinkoxydammon bewirken.

Man verwendet zur Analyse etwa 2 Grm. Messing, scheidet Zinn (falls solches vorhanden), Kupfer und Blei ab wie bei der dritten Methode, dampft die vom Kupfer und Bleihyperoxyd abgeheberte salpetersaure Lösung mit Schwefelsäure ein, um die Salpetersäure zu verjagen, neutralisirt alsdann mit Kalilauge, versetzt die etwa 10 CC. betragende Lösung mit 50 CC. einer Lösung von oxalsaurem Kali (1 : 6) und 100 CC. einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali und setzt dann der Wirkung des Stromes aus. Die Stärke desselben ist schon ausreichend, wenn er in der Stunde 90 CC. Knallgas liefert. Das oxalsaure Zinkoxyd zerfällt durch den Strom in Zink und Kohlensäure, das oxalsaure Kali in Kalium und Kohlensäure; da nun das Kalium Wasser zersetzt, so findet während des Versuchs am negativen Pol eine reichliche Wasserstoffentwickelung statt. Das gleichzeitig entstehende Kali wird durch die am positiven Pol sich entwickelnde Kohlensäure in doppeltkohlensaures Kali über-

*) Vergl. Luckow's Abhandlungen über Elektrometallanalyse in Dingler's polyt. Journ. Bd. 177 und 178, — ferner Zeitschr. f. anal. Chem. 19. 16, — Parodi und Mascazzini, Zeitschr. f. anal. Chem. 16. 469 und 18. 587, — Riche, Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 216 und 21. 119, — Beilstein und Jawein, das. 18. 588, — A. Classen und M. A. von Reis, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 14. 1625, auch Zeitschr. f. anal. Chem. 21. 255 und ferner quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege von A. Classen, Aachen bei J. A. Mayer 1882, S. 12.

**) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 24. 193, — Zeitschr. f. anal. Chem. 21. 255.

geführt. Wenn die Gasentwickelung an der positiven Elektrode ganz oder fast ganz aufhört, und ein Pröbchen der Lösung mit Schwefelammonium keinen Niederschlag mehr gibt, ist die Fällung des Zinks beendigt. Da das sich bildende doppeltkohlensaure Kali dem Strom einen grossen Widerstand bietet, empfiehlt es sich von Zeit zu Zeit etwas reines neutrales schwefelsaures Kali zuzufügen, um die Leitungsfähigkeit der Lösung zu erhöhen. Das ausgeschiedene Zink ist bläulichweiss und haftet fest an der Elektrode. Man kann dieselbe ohne Weiteres herausnehmen. Sie wird erst in heissem, dann mehrmals in kaltem, luftfreiem Wasser, hierauf in Alkohol und schliesslich in reinem, säurefreiem Aether gewaschen und nach Reinhardt und Ihle im Exsiccator, nach Classen im Luftbade getrocknet.

Da das Zink sich von dem Platin nicht ohne Mühe vollständig entfernen lässt*), so empfiehlt es sich die negative Platinelektrode vor ihrer Verwendung zu verkupfern (etwa mit 5 Grm. Kupfer). Nach der Wägung bringt man die Elektrode in ziemlich verdünnte kalte Salpetersäure. Das Zink löst sich darin schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch auf, während die Kupferschicht nur wenig angegriffen wird und völlig blanke Oberfläche behält, so dass man die Elektrode nach dem Waschen und Trocknen gleich wieder benutzen kann. Ist der Kupferüberzug nicht vollkommen blank, so erscheint das Zink mit zahlreichen schwarzen, lose anhaftenden Körnchen bedeckt, welche beim Abwaschen leicht herabfallen und Verluste bewirken. Bei Anwendung verkupferter Elektroden lässt sich auch die vollendete Ausfällung des Zinks leicht dadurch erkennen, dass man den Conus etwas weiter in die Flüssigkeit eintauchen lässt und beobachtet, ob sich auf dem röthlichen Kupferbeschlag noch ein hellgrauer Zinkanflug absetzt.

II. Nickelmünzmetall.

Die sogenannten Nickelmünzen des deutschen Reiches sollen aus 75 Proc. Kupfer und 25 Proc. Nickel bestehen. Eine Abweichung im Nickelgehalt von mehr als $^1/_2$ Proc. wie ein Gehalt an fremden Metallen von mehr als 1 Procent, ist gesetzlich unzulässig. Wenn man, wie dies zur Feststellung dieser gesetzlichen Bestimmungen genügt, zur Analyse etwa 1 Grm. der Legirung verwendet, so wird man in der Regel auf die genaue Bestimmung der in geringer Menge vorhandenen weiteren Elemente (Schwefel, Blei, Eisen, Zink, Arsen etc.) verzichten müssen. Sollten auch diese genau ermittelt werden, so müsste zur Hauptanalyse eine der im Folgenden anzugebenden Methoden gewählt werden, während die in kleiner Menge vorhandenen fremden Elemente nach den Methoden zu ermitteln wären, welche §. 252 und §. 263 angegeben sind.

*) Löst man das auf unverkupfertem Platin abgesetzte Zink in Säuren, so bleibt meistens ein dunkelgrauer, sich rauh anfühlender Beschlag. Derselbe lässt sich am besten durch schmelzendes saures schwefelsaures Kali beseitigen (Luckow).

Erste Methode.

Man löst etwa 1 Grm. der Legirung in Salpetersäure. Schwimmen schwarze Flitterchen von Schwefelnickel auf der Oberfläche, so erhitzt man längere Zeit bis sich dieselben gelöst haben; nöthigenfalls fügt man etwas Salzsäure zu. Man verdampft dann die Lösung mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelsäure, um die Salpetersäure zu entfernen (1 CC. concentrirte Schwefelsäure genügt für 1 Grm. der Legirung), fällt das Kupfer als Rhodanür (vergl. Bd. I, S. 334 und Bd. II, S. 528), zerstört im Filtrate den Ueberschuss von Rhodanwasserstoff durch vorsichtiges Erhitzen mit Salpetersäure, verjagt den grössten Theil der freien Salpetersäure durch Abdampfen und bestimmt das Nickel nach Bd. II, S. 393. Findet man bei Abscheidung der Verunreinigungen im gewogenen Nickel eine wägbare Menge Eisen, so kann dasselbe durch doppelte Fällung mit Ammon abgeschieden und bestimmt werden. (Man beachte, dass dem Eisenoxydhydrat eine kleine Menge von Thonerdehydrat — aus der Kalilauge und den Gefässen — beigemischt sein kann.) Vergl. Busse (Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 62).

Zweite Methode.

Man löst wie bei der ersten Methode, fällt das Kupfer elektrolytisch (vergl. Bd. II, S. 502 und Bd. II, S. 529, dritte Methode) und bestimmt in der abgeheberten Flüssigkeit das Nickel nach Verdampfung des Salpetersäureüberschusses entweder wie bei der ersten Methode, oder elektrolytisch nach Bd. II, S. 397.

Al. Classen und M. A. von Reis*) verwenden zur elektrolytischen Abscheidung des Nickels die durch überschüssiges oxalsaures Ammon hergestellte klare Lösung von oxalsaurem Nickeloxydulammon, und Al. Classen**) gibt zur Analyse der Kupfernickellegirung folgende Vorschrift. Man fällt das Kupfer aus der durch Abdampfen der salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure erhaltenen schwefelsauren Lösung elektrolytisch, concentrirt die abgeheberte Flüssigkeit durch Eindampfen, neutralisirt mit Ammoniak oder Kalilauge, fügt oxalsaures Ammon im Ueberschuss zu, erhitzt, fügt noch 3 bis 4 Grm. festes oxalsaures Ammon zu und elektrolysirt heiss. Das Nickel scheidet sich rasch als festhaftende glänzende Schicht ab.

III. Argentan (Neusilber).

Das Argentan besteht aus Kupfer, Zink und Nickel in wechselnden Verhältnissen, enthält aber, abgesehen von den in ganz geringer Menge vorhandenen Verunreinigungen dieser Metalle, zuweilen auch kleine,

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 14. 1624.
**) Das Bd. II, S. 530 angeführte Werkchen S. 22.

absichtlich zugefügte Antheile von Blei und Eisen, selten von Zinn. Zur Analyse können folgende Methoden dienen.

Erste Methode.

Man löst etwa 2 Grm. in Salpetersäure und scheidet etwaiges Zinn nach Bd. I, S. 624, das Blei aber durch Abdampfen des Filtrates mit etwas im Ueberschuss zugesetzter Schwefelsäure ab (Bd. I, S. 609). Man fällt alsdann das Kupfer mittelst Rhodanammoniums als Rhodanür (vergl. Bd. II, S. 528. 2), entfernt die schweflige Säure durch Erhitzen, neutralisirt das Filtrat möglichst mit kohlensaurem Natron und fällt das Zink nach Zusatz von weiterem Rhodanammonium nach der Methode von Zimmermann mit Schwefelwasserstoff (Bd. II, S. 361). Im Filtrate zerstört man den Rhodanwasserstoffüberschuss durch vorsichtiges Erhitzen mit Salpetersäure, wobei es sich empfiehlt, das Filtrat in die erhitzte verdünnte Salpetersäure einzutragen, verjagt den grössten Theil des Salpetersäureüberschusses und bestimmt Nickel und eventuell Eisen wie Bd. II, S. 532 (erste Methode).

Zweite Methode.

Man löst in Salpetersäure, scheidet etwaiges Zinn wie bei der ersten Methode, Kupfer und Blei aber elektrolytisch ab (Bd. II, S. 529 unten). Dann fällt man das Zink nach Bd. I, S. 579 (88), Bd. I, S. 585 (100) oder so wie bei der ersten Methode und bestimmt im Filtrate das Nickel elektrolytisch (Bd. II, S. 532, zweite Methode), eventuell nach vorheriger Abscheidung des Eisens. Will man auch das Zink elektrolytisch fällen, so löst man das Schwefelzink in Salzsäure und fällt das Zink nach Bd. II, S. 530 (vierte Methode).

20. Wismuthverbindungen.

§. 265.

A. Wismutherze.

Von den Wismutherzen sind das Gediegen-Wismuth, der Wismuthglanz, der Kupferwismuthglanz und der Wismuthocker die wesentlichsten. Bei der Analyse derselben, insbesondere bei der der drei erstgenannten Erze, hat man auf folgende Elemente als sicher oder möglichenfalls anwesende Rücksicht zu nehmen: Wismuth, Blei, Kupfer, Silber, Gold, Antimon, Arsen, Zinn, Eisen, Kobalt, Nickel, Zink, Schwefel, Tellur. Es empfiehlt sich daher vor Allem der quantitativen Bestimmung der Bestandtheile eine genaue qualitative Analyse vorangehen zu lassen.

Ich fasse im Folgenden ein Erz von möglichst complicirter Zusammensetzung ins Auge, weil der analytische Gang dann auf alle Fälle passt. Dass sich die Analyse wesentlich vereinfacht, wenn nur einige der oben genannten Elemente zu bestimmen sind, oder wenn man nur den Gehalt an Wismuth ermitteln will, versteht sich leicht.

Das fein gepulverte Erz wird zunächst bei 100° C. getrocknet.

1. Man behandelt etwa 2 bis 5 Grm. mit reiner Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht zuerst in der Kälte, dann andauernd unter Erwärmen und nöthigenfalls unter Zusatz stärkerer Salpetersäure bis alles Lösliche gelöst ist, und verdünnt mit Salpetersäure enthaltendem Wasser. Ist ein unlöslicher Rückstand geblieben, so filtrirt man denselben ab, wäscht ihn vollständig aus, erwärmt das denselben enthaltende Filterchen mit Salzsäure, verdünnt mit etwas Weinsteinsäure enthaltendem Wasser, filtrirt, wäscht mit Wasser vollständig aus, trocknet, glüht und wägt die ungelöst gebliebene Gangart. Da dieselbe Gold enthalten kann, so behandelt man sie nach dem Glühen mit Königswasser, verdünnt, filtrirt, verdampft mit Salzsäure und prüft mit Eisenchlorür auf Gold.

2. Die in 1. erhaltene Weinsteinsäure enthaltende salzsaure Lösung fällt man bei 70° mit Schwefelwasserstoff und hebt die Fällung einstweilen auf (Niederschlag *a*).

3. Die in 1. erhaltene salpetersaure Lösung versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser und leitet dann noch — ohne zu erwärmen — Schwefelwasserstoff ein. Nach längerem Stehen filtrirt man, wäscht mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser aus und behandelt das diesen Niederschlag *b* enthaltende Filter sammt dem mittlerweile auch abfiltrirten kleinen Niederschlag *a* (s. 2.) mit Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung in der Wärme. Nach dem Verdünnen filtrirt man, fällt aus dem Filtrate die Schwefelmetalle der sechsten Gruppe durch Zusatz von Salzsäure und lässt die Fällung (Niederschlag *c*) einstweilen stehen.

4. Die in 3. erhaltenen Schwefelmetalle der fünften Gruppe löst man durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure, filtrirt, äschert das ausgewaschene Filter ein, erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure und filtrirt diese Lösung zur ersterhaltenen. Bliebe auch jetzt noch ein kleiner Rückstand, so könnte derselbe schwefelsaures Bleioxyd sein. Er wäre alsdann zu wägen und durch Behandeln mit essigsaurem Ammon zu prüfen, ob er wirklich schwefelsaures Bleioxyd ist. Die vereinigten salpetersauren Lösungen versetzt man mit kohlensaurem Natron bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, dann mit Cyankalium, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt. Den ausgewaschenen, aus (alkalihaltigem) kohlensaurem Blei- und Wismuthoxyd bestehenden Niederschlag löst man in Salpetersäure und trennt Blei und Wismuth nach Bd. I, S. 609 (146) oder S. 611 (152).

5. In dem in 4. erhaltenen, Cyankalium enthaltenden Filtrate hat man jetzt noch auf Silber, Kupfer und kleine Mengen Wismuth Rücksicht zu nehmen. Man versetzt dasselbe mit etwas Schwefelkalium oder Schwefelnatrium, filtrirt den entstehenden schwarzen Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn in Salpetersäure, fällt etwa vorhandenes Silber durch vorsichtig zugesetzte Salzsäure aus, filtrirt das erst mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser auszuwaschende Chlorsilber ab und bestimmt im Filtrate die hier noch vorhandene kleine Menge Wismuth als Schwefel-

wismuth (Bd. I, S. 343). In dem Cyankalium enthaltenden Filtrate bestimmt man endlich das Kupfer und hier möglichenfalls noch vorhandenes Silber nach Bd. I, S. 610 (148).

6. Die Flüssigkeit, welche in 3. von dem Niederschlage *b* abfiltrirt worden ist, enthält die Metalle der vierten Gruppe; sie wird aber auch — weil durch Schwefelwasserstoff nur kalt gefällt wurde — in der Regel noch Arsen enthalten. Man verdampft sie daher zunächst unter Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure zur Trockne, um die Salpetersäure zu entfernen, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, behandelt bei 70° C. mit Schwefelwasserstoff, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und bestimmt im Filtrate Eisen, Kobalt, Nickel und Zink. Zu dem Ende concentrirt man die Flüssigkeit durch Abdampfen, erhitzt zuletzt mit Salpetersäure, fällt kalt mit überschüssig zuzusetzendem Ammoniak, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt das Eisenoxyd jetzt als basisches Salz nach Bd. I, S. 575 (82). Die vereinigten ammoniakalischen Lösungen säuert man, eventuell nach dem Abfiltriren eines Thonerdeniederschlages, mit Essigsäure eben an und behandelt in der Wärme mit Schwefelwasserstoff. Entsteht ein Niederschlag, so kann derselbe die Schwefelverbindungen des Zinks, Kobalts und Nickels enthalten, welche nach Bd. I, S. 579 (88) oder auch nach Bd. II, S. 456 getrennt werden können. — Ist der nach doppelter Fällung durch Ammoniak erhaltene Niederschlag reines Eisenoxydhydrat, so bestimmt man das Eisen einfach durch Glühen desselben, enthält er aber Thonerde, so muss eine Trennung des Eisenoxyds von der Thonerde nach Bd. I, S. 573 (77) bewirkt werden.

7. Man sammelt alsdann die in 3. aufbewahrte Fällung *c* auf demselben Filter, welches man in 6. zum Abfiltriren des nachträglich ausgeschiedenen Schwefelarsens gebraucht hat, behandelt das Filter nach dem Auswaschen mit etwas Bromsalzsäure, filtrirt, setzt Ammon zu, erwärmt, säuert mit Salzsäure an, fällt mit Schwefelwasserstoff in der Wärme und trennt schliesslich Arsen und Antimon, wenn nur diese vorhanden sind, nach Bd. II, S. 454 und 455, ist aber auch Zinn zugegen, so wählt man das Bd. II, S. 514, 4. angegebene Verfahren.

8. Zur Bestimmung des Schwefels verwendet man eine besondere Portion des Erzes und verfährt damit nach Bd. II, S. 459. 1.

9. Zur Prüfung auf Tellur und eventuell zur Bestimmung desselben kann man eine der folgenden Methoden wählen:

a. Man erhitzt das fein gepulverte, in einer Kugelröhre befindliche Erz mässig im Chlorstrom in dem Bd. I, S. 614 abgebildeten Apparat, fängt die sich verflüchtigenden Chloride in den Salzsäure enthaltenden Vorlagen auf, verdampft die salzsaure Lösung im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf und fällt das Tellur aus der dasselbe nun als tellurige Säure enthaltenden Lösung durch eine concentrirte wässerige Lösung von schwefliger Säure. Entsteht hierdurch zunächst ein weisser Niederschlag von basischem Chlorwismuth, so muss

Salzsäure zugesetzt werden, bis sich derselbe wieder gelöst hat. Enthält die Flüssigkeit tellurige Säure, so entsteht allmählich ein schwarzer Niederschlag von Tellur. Man lässt die Fällung einige Tage an einem warmen Orte stehen und filtrirt erst dann [H. Rose*)]. Da der Niederschlag Wismuth enthalten kann, löst man ihn in unterchlorigsaurem Natron, unter Zusatz von Salzsäure, verdampft, fällt nochmals mit schwefliger Säure wie oben und wägt das rasch auszuwaschende und bei 100° C. zu trocknende Tellur.

b. Man setzt das fein geriebene Erz, innig gemischt mit dem dreifachen Gewichte verkohlten Weinsteins, in einem verklebten Tiegel eine Stunde lang einer mässigen Rothglühhitze aus. Hierbei geht vorhandenes Tellur in Tellurkalium über. Die erkaltete Masse wird zerrieben, in ein Filter gebracht und mit ausgekochtem, luftfreiem, wieder erkaltetem Wasser vollkommen ausgewaschen. Bei Anwesenheit von Tellur ist die ablaufende Lösung roth und lässt an der Luft allmählich das Tellur als graues Pulver fallen [Wöhler**)].

B. Wismuthlegirungen.

Als Beispiel einer solchen möge das aus Zinn, Blei, Wismuth und Cadmium bestehende Wood'sche Metall dienen.

1. Man behandelt die abgewogene Probe mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht bis keine Einwirkung mehr erfolgt, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser, filtrirt das unreine (Blei- und Wismuthoxyd enthaltende) Metazinnsäurehydrat ab, glüht und wägt es. Man schmelzt alsdann mit kohlensaurem Natron und Schwefel oder mit Schwefelleber bei Luftabschluss (Bd. I, S. 621. *β.*), behandelt die Schmelze mit Wasser, filtrirt das ungelöst gebliebene Schwefelblei und Schwefelwismuth ab und löst den Niederschlag nach dem Auswaschen in heisser verdünnter Salpetersäure. Bliebe dabei noch Zinnoxyd ungelöst, so müsste dasselbe nochmals mit Schwefelleber geschmolzen werden etc. Die in die salpetersaure Lösung übergegangenen Antheile Blei und Wismuth trennt und bestimmt man nach Bd. I, S. 609 (146), zieht das Gewicht der Oxyde von dem des unreinen Zinnoxydes ab und erfährt so die Menge des reinen Zinnoxyds.

2. In der von dem Metazinnsäurehydrat abfiltrirten salpetersauren Lösung trennt man die darin enthaltenen Hauptmengen des Bleies und Wismuths von einander und von dem Cadmium nach Bd. I, S. 611 (152), oder man scheidet das Blei als schwefelsaures Bleioxyd ab (Bd. I, S. 609 [146]), fällt das Wismuth als basisches Chlorwismuth (Bd. I, S. 344. 4.) und bestimmt im eingedampften Filtrate das Cadmium nach Bd. I, S. 346. 1. oder 2.

*) Dessen Handbuch der analyt. Chem., 6. Aufl., von R. Finkener, Bd. II, S. 439.
**) Dessen „Die Mineral-Analyse in Beispielen", 2. Aufl., S. 109.

Anstatt das basische Chlorwismuth durch Schmelzen mit Cyankalium in Metall überzuführen, kann dies auch auf elektrolytischem Wege geschehen. Man löst zu diesem Behufe nach Classen und v. Reis*) das basische Chlorwismuth in Salzsäure, verdampft die Lösung mit im Ueberschusse zugesetzter Schwefelsäure, nimmt mit Wasser auf, versetzt mit oxalsaurem Ammon im Ueberschuss und elektrolysirt. Die als negative Elektrode dienende Platinschale (vergl. Bd. II, S. 499) muss man, um eine möglichst grosse Fläche zur Abscheidung zu bieten, bis zum Rande füllen. In der Regel beobachtet man an der positiven Elektrode eine Ausscheidung von Wismuthhyperoxyd [vergl. auch Luckow**)], welches aber langsam wieder verschwindet. Um das reducirte Metall vor Oxydation zu schützen, ist es nothwendig, die letzten Spuren von Wasser durch reichliches Auswaschen mit Alkohol und wasserfreiem Aether zu entfernen.

Auch das Cadmium lässt sich in der vom basischen Chlorwismuth abfiltrirten Flüssigkeit elektrolytisch bestimmen. Man entfernt die freie Salzsäure durch Eindampfen, setzt oxalsaures Ammon im Ueberschuss hinzu und elektrolysirt. Das Cadmium scheidet sich als grauer, nicht sehr fest anhaftender Ueberzug ab, daher man beim Auswaschen vorsichtig sein muss [Classen und v. Reis***)].

C. Wismuthsalze.

Als Beispiel möge das basisch salpetersaure Wismuthoxyd (Magisterium Bismuthi, Wismuthweiss) dienen, welches — da dasselbe nicht nur verunreinigt, sondern auch mit Schwerspath, Talk etc. verfälscht und mit basischem Wismuth-Chlorid absichtlich vermischt im Handel vorkommt — öfters Gegenstand der Analyse wird.

I. Vollständige Analyse.

Die Körper, auf welche man bei einer vollständigen Analyse Rücksicht zu nehmen hat, sind ausser den normalen Bestandtheilen: Wismuthoxyd, Salpetersäure und Wasser, von Basen namentlich Bleioxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia, und von Säuren Arsensäure, Salzsäure, Schwefelsäure und Kohlensäure; endlich können noch in Salpetersäure unlösliche Verfälschungsmittel zugegen sein.

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 14. 1626, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 256, — ferner Classen, „Quantit. Anal. auf elektrolyt. Wege“, S. 18.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 16.

***) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 14. 1628, — Classen, „Quantit. Anal. auf elektrolyt. Wege“, S. 23.

1. Man trocknet eine Probe bei 100° C. und bestimmt so das bei dieser Temperatur entweichende Wasser. (Nach Phillips und Menigaud entweicht bei 100° C. der gesammte Wassergehalt, nach L. Gmelin aber bleiben noch etwa 3 Procent zurück*).

2. Soll das in dem bei 100° C. getrockneten Präparat noch enthaltene Wasser direct bestimmt werden, so glüht man eine abgewogene Menge in einem Glasrohr in einem langsamen Strom trocknen kohlensauren Gases und leitet die Dämpfe erst durch glühende Kupferspiralen, dann in ein gewogenes Chlorcalciumrohr (Bd. II, S. 47).

3. Von dem bei 100° getrockneten Präparat behandelt man 1 bis 2 Grm. mit etwa der achtfachen Menge kalter Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht. Sollte dabei Kohlensäure entweichen, so müsste diese in einer besonderen Probe bestimmt werden; bliebe ein unlöslicher Rückstand, so deutete derselbe auf eines der genannten Verfälschungsmittel. Derselbe wäre abzufiltriren, erst mit Salpetersäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser auszuwaschen, zu glühen und zu wägen.

4. Die in 3. erhaltene salpetersaure Lösung versetzt man mit Schwefelwasserstoffwasser, leitet dann noch in der Kälte Schwefelwasserstoffgas ein, filtrirt nach dem Absitzen, behandelt den ausgewaschenen Niederschlag (*a*) unter Erwärmen mit Schwefelammonium, verdünnt, filtrirt, wäscht aus, löst den schwarzen Niederschlag unter Erwärmen in verdünnter Salpetersäure und trennt Blei und Wismuth nach Bd. I, S. 609 (146), das Schwefelammoniumfiltrat aber versetzt man mit Salzsäure in geringem Ueberschuss und lässt die vielleicht Schwefelarsen enthaltende Fällung (*b*) einstweilen stehen.

5. Die in 4. vom Niederschlag *a* abfiltrirte Lösung verdampft man zur Entfernung der Salpetersäure mit etwas im Ueberschuss zugesetzter Schwefelsäure, verdünnt, fällt bei 70° mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, falls ein Niederschlag (*c*) entsteht, wäscht denselben aus, bringt den in 4. erhaltenen Niederschlag *b* auf dasselbe Filter, löst den Filterinhalt in Kalilauge und bestimmt eventuell das darin enthaltene Arsen nach Bd. II, S. 454 *b*.

6. Aus der vom Niederschlag *c* abfiltrirten oder aber klar gebliebenen Flüssigkeit fällt man Eisen und Zink durch Schwefelammonium, im Filtrate aber bestimmt man Kalk und Magnesia. Die Trennung jener bewirkt man nach den §. 160, die der alkalischen Erden aber nach den §. 154 angegebenen Methoden.

7. Hat die qualitative Analyse einen Gehalt an Chlor oder an Schwefelsäure nachgewiesen, so schmelzt man eine neue Probe mit der vierfachen Menge kohlensauren Natronkalis, filtrirt, wäscht mit heissem, etwas kohlensaures Natron enthaltendem Wasser aus, bringt das Filtrat auf ein bestimmtes Volum und bestimmt in der Hälfte desselben das Chlor (Bd. I, S. 467), in der anderen die Schwefelsäure (Bd. I, S. 391).

---

*) L. Gmelin, Handb. der Chem., 4. Aufl., Bd. II, S. 858.

8. Den Gehalt an Salpetersäure wird man in der Regel finden können, wenn man von dem Verluste, welchen das bei 100° C. getrocknete Präparat beim Glühen erleidet, das nach 2. erhaltene Wasser abzieht. Sollte dieses Verfahren aus einem oder dem anderen Grunde nicht anwendbar sein, so muss man zur Bestimmung der Salpetersäure eine andere von den §. 149 angegebenen Methoden wählen.

II. Bestimmung des Wismuths, welches in Form von basisch salpetersaurem Salz im Wismuthweiss enthalten ist, nach Buisson und Ferray *).

Die Methode ist eine maassanalytische und beruht auf Ausfällung des Wismuths aus essigsaurer Lösung durch Jodsäure. Der entstehende weisse Niederschlag von jodsaurem Wismuthoxyd ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, freie Essigsäure namentlich löst keine Spur desselben auf.

Man gebraucht eine Jodsäurelösung, etwa 30 Grm. krystallisirte Jodsäure im Liter enthaltend, eine gesättigte Lösung von reinem Jodkalium und eine Auflösung von unterschwefligsaurem Natron, welcher man eine solche Stärke gibt, dass man zur Ueberführung des durch 10 CC. Jodsäurelösung aus Jodkalium in Freiheit gesetzten Jods in Jodwasserstoff etwa 30 bis 40 CC. nöthig hat.

Man stellt zunächst die Lösung des unterschwefligsauren Natrons auf die Jodsäurelösung, indem man 10 CC. Jodsäurelösung mit verdünnter Schwefelsäure und Jodkalium in genügendem Ueberschuss versetzt und versucht, wieviel der Lösung des unterschwefligsauren Natrons man gebraucht, um die Jodfärbung — oder, bei Stärkekleisterzusatz, die Jodamylumfärbung — zu vernichten (vergl. Bd. I, S. 489). Sodann bestimmt man den Titer der Jodsäurelösung; zu dem Ende löst man etwa 0,3 Grm. reines Wismuth oder etwa 0,4 Grm. reines Wismuthoxyd in Salpetersäure, verdünnt etwas mit Wasser, versetzt mit doppelt-kohlensaurem Natron bis zum Erscheinen eines geringen bleibenden Niederschlages, löst diesen in einem hinreichenden Ueberschusse von Essigsäure, um eine spätere theilweise Fällung durch Wasser zu verhindern, fügt in einem 250 CC. fassenden Messkolben 25 CC. der Jodsäurelösung hinzu, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt, lässt absitzen und filtrirt durch ein trocknes Filter. Zu 100 CC. des klaren Filtrates setzt man verdünnte Schwefelsäure, dann soviel Jodkaliumlösung, dass sich alles in Freiheit gesetzte Jod **) löst, endlich unterschwefligsaures Natron, bis die Jod- (oder Jod-Amylum-) Färbung verschwunden ist. Man erfährt durch letztere Titrirung die Menge der noch in Lösung gebliebenen

*) Moniteur scientifique [3. Ser.] 3. 900, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 61.

**) Die Zersetzung verläuft nach folgendem Schema: $JO_5 + 5KJ + 5(HO, SO_3) = 5(KO, SO_3) + 6J + 5HO$.

Jodsäure und somit aus der Differenz, wie viel Jodsäurelösung zur Ausfällung des Wismuths verbraucht wurde.

Zur Prüfung des Wismuthweisses löst man etwa 0,5 Grm. in einigen Tropfen Salpetersäure, verfährt wie oben angegeben, kocht aber nach Zusatz der Essigsäure. Bleibt hierbei ein unlöslicher Rückstand — basisches Wismuthchlorid, oder auch basisches Eisenoxydsalz —, so filtrirt man in den 250 CC. fassenden Messkolben und verfährt im Uebrigen wie bei der Titerstellung der Jodsäurelösung angegeben. Man berechnet dann aus der zur Fällung verbrauchten Jodsäure die Menge des Wismuths, welches in Form von basischem Nitrat vorhanden ist.

21. Antimonverbindungen.

§. 266.

A. Antimonerze.

Von den Antimonerzen möge das verbreitetste und wichtigste, der Antimonglanz (Grauspiessglanz), als Beispiel dienen. In demselben findet man ausser Antimon und Schwefel meist Blei, Eisen und Arsen, zuweilen auch Kupfer und häufig in Säuren unlösliche Gangart.

I. Vollständige Analyse.

Ist der Bleigehalt hoch, so zersetzt man das gepulverte, bei 100° C. getrocknete Erz durch Erhitzen im Chlorstrom und verfährt überhaupt genau wie bei Fahlerzen (Bd. II, S. 493), — ist der Bleigehalt dagegen gering, so führt auch die folgende Behandlung auf nassem Wege gut zum Ziel.

1. Man bringt etwa 2,5 Grm. des fein gepulverten, bei 100° getrockneten Erzes in einen Kolben, fügt die drei- bis vierfache Menge chlorsaures Kali hinzu und dann — ohne zu erwärmen — Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht (aber keine stärkere, weil sonst kleine Explosionen eintreten). Die Flüssigkeit färbt sich gelb und das Erz löst sich allmählich. Nach längerer Einwirkung in der Kälte erhitzt man gelinde auf dem Wasserbade, bis alles Erz verschwunden ist. Man fügt jetzt eine concentrirte Lösung von Weinsteinsäure zu und verdünnt alsdann mit Wasser. Es bleibt gewöhnlich etwas Gangart und häufig auch ein wenig Schwefel unoxydirt. Man filtrirt durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter in einen 250 CC. fassenden Messkolben, wäscht aus, trocknet bei 100°, wägt, glüht alsdann, wägt wieder und findet so sowohl das Gewicht der Gangart, als das des ungelöst gebliebenen Schwefels.

2. Man verdünnt die in 1. erhaltene Lösung bis zur Marke, mischt, misst 100 CC. derselben ab, verdünnt und leitet bei 70° C. Schwefel-

wasserstoff ein. Nach dem Absitzen filtrirt man und bestimmt im Filtrate das Eisen und etwa sonst noch vorhandene Schwermetalle, Erden oder alkalische Erden, den Niederschlag aber behandelt man, nach dem Auswaschen, mit Schwefelkalium- oder Schwefelnatriumlösung in der Wärme, bis sich alles Schwefelantimon gelöst hat, verdünnt, filtrirt, wäscht aus, fällt mit Salzsäure, filtrirt, wäscht aus, löst den Niederschlag in Kalilauge, leitet Chlor ein und bestimmt überhaupt Antimon und Arsen nach Bd. II, S. 454 und 455.

3. Das in 2. ungelöst gebliebene Schwefelblei, welchem auch Schwefelkupfer beigemischt sein kann, löst man in heisser verdünnter Salpetersäure und trennt Blei und Kupfer nach Bd. I, S. 609 (146).

4. 100 CC. der in 1. erhaltenen Lösung fällt man — nach theilweiser Abstumpfung des Säureüberschusses durch Ammon — mit Chlorbaryum, glüht den schwefelsauren Baryt gelinde bei Luftzutritt, behandelt ihn mit ganz verdünnter Salzsäure — um kohlensauren Baryt auszuziehen, der aus beigemischtem weinsteinsaurem Baryt entstanden sein kann —, wäscht aus, glüht und wägt. Man erfährt so den Hauptheil des Schwefels, welcher bei Behandlung des Erzes mit Salzsäure und chlorsaurem Kali als Schwefelsäure gelöst worden ist.

II. Methode zur blossen Bestimmung des Antimongehaltes der Erze.

Erste Methode.

Dieselbe beruht auf dem Schmelzen des fein gepulverten Erzes mit kohlensaurem Natron und Schwefel [neuerdings wieder empfohlen von Fr. Becker*)], mit zuvor vorsichtig entwässertem unterschwefligsaurem Natron [empfohlen von A. Froehde**) und zum Behufe der Zersetzung der Antimonerze kürzlich empfohlen von Ed. Donath***)] oder mit Schwefelleber. Das Zusammenschmelzen bewirkt man in einem bedeckten Porzellantiegel. Die Schmelze, mit heissem Wasser ausgezogen, liefert eine gelbe, alles Antimon und Arsen in Gestalt von Sulfosalzen enthaltende Flüssigkeit. Man fällt dieselbe mit Salzsäure, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn vollständig aus, verschliesst den Trichter unten, füllt ihn mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt zwölf Stunden stehen, öffnet alsdann den Verschluss, lässt die das Schwefelarsen enthaltende Flüssigkeit ablaufen, wäscht mit kohlensaures Ammon enthaltendem Wasser und bestimmt das Antimon entweder als antimonsaures Antimonoxyd [Bd. I, S. 356 †)] oder besser als schwarzes Schwefelantimon

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 185.

**) Poggendorff's Annal. 119. 317, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 362.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 23.

†) Aus Bunsen's neuerer Arbeit über Antimonbestimmung (Liebig's Annal. d. Chem. 192. 305, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 267) ergibt sich, dass die von

(Bd. I, S. 354). Im letzteren Falle muss der Niederschlag auf einem bei 100° C. getrockneten Filter gesammelt, nach dem Auswaschen mit kohlensaurem Ammon bei 100° getrocknet und gewogen worden sein, damit man alsdann einen aliquoten Theil im Kohlensäurestrom erhitzen kann.

Zweite Methode [von Fr. Weil*)].

Obgleich diese Methode sich gewissermaassen schon aus dem Bd. II, S. 507 Gesagten ergibt, so wird es doch zweckmässig sein, die Ausführung derselben hier noch einmal kurz mitzutheilen. Man bedarf dazu der a. a. O. genannten Normalkupferchloridlösung und der darauf gestellten Zinnchlorürlösung.

Man löst etwa 2 bis 5 Grm. des Erzes in viel Salzsäure unter Zusatz von kleinen Mengen chlorsauren Kalis, fügt übermangansaures Kali zu bis zu bleibender Röthung und kocht bis die rothe Färbung verschwunden und bis die Dämpfe Jodkalium-Stärke-Papier nicht mehr bläuen. Man verdünnt jetzt die Flüssigkeit mit einer wässerigen, fünf- bis zehnprocentigen Weinsteinsäurelösung auf 250 CC., mischt, bringt 10 CC. in eine kleine Prozellanschale, fügt 10 CC. der Normalkupferchloridlösung zu, verdampft auf etwa die Hälfte, fügt 25 CC. Salzsäure zu, dann aus der Bürette von der Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung. Von dem verbrauchten Volum zieht man das der Kupferchloridlösung entsprechende ab, erfährt so die Menge, welche zur Reduction des Fünffachchlorantimons zu Dreifachchlorantimon gedient hat und berechnet daraus das Antimon nach der in Bd. II, S. 507 gegebenen Gleichung.

Dritte Methode [von Tamm**)].

Dieselbe beruht darauf, dass man das Antimon, wenn es als Chlorür in einer nur schwach sauren und concentrirten Lösung enthalten ist, durch Gallussäure vollständig als gallussaures Antimonoxyd ausfällen kann, während unter denselben Umständen andere Metalle nicht gefällt werden.

Man löst etwa 1 Grm. des Erzes in Salzsäure unter Zusatz kleiner Mengen von chlorsaurem Kali, befreit die Lösung durch gelindes Erwärmen von freiem Chlor, fügt — um das Antimonchlorid zu Antimonchlorür zu reduciren — Jodkalium zu, erhitzt, verjagt das frei gewordene Jod durch Erhitzen und bringt hierdurch die Flüssigkeit zugleich auf

---

demselben früher empfohlene Methode das Schwefelantimon zum Behufe der Antimonbestimmung in antimonsaures Antimonoxyd überzuführen (vergl. Bd. I, S. 356) zu genauen Bestimmungen nicht geeignet ist, weil die Temperatur, bei welcher die Antimonsäure in antimonsaures Antimonoxyd übergeht und die, bei welcher das letztere in Sauerstoff und Antimonoxyd zerfällt, einander sehr nahe liegen. Man bekommt daher verschiedene Gewichte je nach der Stärke und Dauer des Glühens.

*) Procédés Fr. Weil pour le dosage volumétrique du cuivre, du fer et de l'antimoine (als Manuscript gedruckt).

**) Chem. News 24. 207 und 221, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 351.

die nöthige Concentration. Die Anwesenheit des Chlorkaliums verhindert hierbei nach Tamm jeden Verlust an Antimon durch Verflüchtigung. Man fügt jetzt eine concentrirte, frisch bereitete Lösung von Gallussäure in mässigem Ueberschuss zu und lässt absitzen. Dass die Gallussäure im Ueberschuss vorhanden, erkennt man leicht, indem man einen Tropfen der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit auf Filtrirpapier bringt, einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit auftropft und beobachtet, ob röthliche Färbung eintritt. Den weissen Niederschlag von gallussaurem Antimonoxyd kann man nicht auf einem Filter auswaschen. Man muss das Auswaschen vielmehr durch drei- bis viermal wiederholtes Decantiren mit heissem Wasser bewirken, wobei man die Flüssigkeit durch ein doppeltes Filter abgiesst; schliesslich bringt man den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn noch ein- bis zweimal aus. Trocknet man denselben bei 100° C., so hat er nach Tamm folgende Zusammensetzung: $SbO_3, C_{14}H_5O_9$, ist sehr geneigt Wasser anzuziehen und enthält 40,85 Proc. Antimon*), trocknet man ihn bei 80° C., so enthält er 2 Aeq. Wasser mehr und enthält 38,77 Proc.**)- Antimon. Man kann natürlich auch das gallussaure Antimonoxyd in Salzsäure lösen, Weinsteinsäure zusetzen, verdünnen, mit Schwefelwasserstoff fällen und das Antimon als Schwefelantimon bestimmen. Sollen auch die anderen Metalle bestimmt werden, so müssen sie zunächst aus der den Gallussäure-Ueberschuss enthaltenden Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, beziehungsweise Schwefelammonium ausgefällt werden.

Vierte (elektrolytische) Methode.

Mit der elektrolytischen Ausfällung des Antimons haben sich Parodi und Mascazzini***), Luckow†) und Classen und v. Reis††) beschäftigt. Die Ausfällung desselben in Gestalt eines fest an der Elektrode anhaftenden Beschlages gelingt am besten aus der Lösung eines Antimonsulfosalzes. Hat man daher ein Antimonerz in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali gelöst, die mit Weinsteinsäure versetzte und verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff kalt gefällt, den Niederschlag erst mit Wasser ausgewaschen, dann zur Entfernung etwa mit niedergefallenen Schwefelarsens mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon behandelt und ausgewaschen, so braucht man den Niederschlag nunmehr nur mit einer Lösung von etwas gelbem Schwefelkalium oder Schwefelnatrium in der Wärme zu behandeln und die ungelöst bleibenden Schwefelmetalle der fünften Gruppe abzufiltriren, um alsdann aus der Lösung des Sulfo-

*) Der Formel entspricht (Sb = 122) 39,74 Procent.
**) Der Formel entspricht (Sb = 122) 37,54 Procent.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 587.
†) Daselbst 19. 13.
††) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. 14. 1629, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 257; Classen, Quant. Anal. auf elektrolyt. Wege, S. 15 und S. 42.

salzes das Antimon durch Elektrolyse direct ausfällen zu können. Nach Abwaschen der dasselbe enthaltenden Elektrode mit Wasser, Weingeist und Aether trocknet und wägt man sie.

B. Antimonlegirungen.

Als Beispiel wähle ich die wichtigste der Antimonlegirungen, das Letternmetall, welches entweder nur aus Blei und Antimon, oder aus Blei, Antimon und Zinn besteht. Zuweilen findet sich auch ein geringer Gehalt an Kupfer.

Man behandelt die zerkleinerte Legirung mit Salpetersäure unter Zufügung von Weinsteinsäure, mischt Ammon in kleinem Ueberschuss hinzu, darauf überschüssiges gelbes Schwefelammonium und digerirt in verschlossener Kochflasche, bis man sicher sein kann, dass alles Schwefelantimon und Schwefelzinn gelöst ist. Man filtrirt das Schwefelblei, welchem möglichenfalls etwas Schwefelkupfer beigemischt sein kann, ab, wäscht aus und verfährt zur Bestimmung des Bleies oder zur Trennung des Bleies und Kupfers nach Bd. I, S. 315, beziehungsweise Bd. I, S. 609 oder Bd. II, S. 529 (dritte Methode).

Aus dem Filtrate lässt sich — wenn nur Antimon zugegen — dieses direct elektrolytisch ausfällen (vergl. Bd. II, S. 543). Man kann aber auch das Filtrat mit Salzsäure ausfällen und das Antimon nach Bd. I, S. 354 als schwarzes Schwefelantimon bestimmen. Ist neben Antimon auch Zinn vorhanden, so verfährt man wie Bd. II, S. 514, 4. angegeben. Die Cl. Winkler'sche Methode zur Trennung von Antimon und Zinn werde ich im §. 267 besprechen.

22. Zinnverbindungen.

§. 267.

A. Zinnerze.

Von den Zinnerzen sollen hier nur die beiden wichtigsten, der Zinnstein und der Zinnkies, in Betracht gezogen werden. Bei der Analyse des ersteren hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass das Zinnoxyd häufig begleitet ist von Eisenoxyd, Manganoxyd, Thonerde und Kieselsäure. In manchen Zinnsteinen hat man auch Bleioxyd, Tantalsäure, Wolframsäure und geringe Mengen Silber gefunden. Der Zinnkies dagegen enthält ausser Zinn und Schwefel stets Kupfer, Eisen und Zink, auch häufig beigemengte Gangart.

I. Zinnstein.

Da sich der Zinnstein durch Säuren nicht lösen lässt, muss seine Analyse stets mit einer Aufschliessung beginnen. Solche kann durch Schmelzen mit Kali- oder Natron-Hydrat im Silbertiegel oder mit Hülfe von Schwefelleber bewirkt werden. Die letztere Methode ist meist vorzuziehen.

1. Der Zinnstein muss ausserordentlich fein zerrieben sein. Man mengt ihn nach H. Rose*) mit 3 Theilen kohlensaurem Natron und 3 Theilen Schwefel und schmelzt in einem gut bedeckten Porzellantiegel. Statt mit dem genannten Gemenge kann man die Aufschliessung auch mit Hülfe fertiger Schwefelleber bewirken. Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit Wasser und filtrirt die gelbe Lösung von dem schwarzen Rückstande ab, welchen man mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser auswäscht.

2. Den in 1. erhaltenen Rückstand behandelt man mit heisser, etwas verdünnter Salpetersäure. Sollte hierbei ein Rückstand von unaufgeschlossenem Zinnstein bleiben, so müsste dieser abfiltrirt, nach dem Glühen aufs Neue mit Schwefelleber geschmolzen und die Schmelze wie oben behandelt werden. In der salpetersauren Lösung trennt man die durch die qualitative Analyse ermittelten Bestandtheile der fünften, vierten und dritten Gruppe nach den §. 160 bis 164 beschriebenen Methoden. Ein auch nach zweimaligem Schmelzen erhaltener, in Salpetersäure unlöslicher Rückstand kann Tantalsäure und Gangart sein. Man schmelzt denselben mit saurem schwefelsaurem Kali, behandelt mit Wasser und prüft, ob sich aus der Lösung Thonerde durch Ammoniak fällen lässt. Nachdem man den ungelöst gebliebenen Rückstand wieder gewogen hat, behandelt man ihn mit Flusssäure und Schwefelsäure. Bleibt hierbei ein Rückstand, so ist derselbe als Tantalsäure zu betrachten, aber natürlich weiter zu prüfen. Die Kieselsäure ergibt sich aus der Differenz.

3. Die in 1. und eventuell auch in 2. erhaltenen Lösungen des Zinn-Sulfosalzes fällt man mit Salzsäure, lässt absitzen, filtrirt das Schwefelzinn ab, wäscht es aus, löst es in Brom enthaltender Salzsäure, fällt die Lösung mit salpetersaurem Ammon und bestimmt das Zinn als Zinnoxyd nach Bd. I, S. 363. b. Enthielt der Zinnstein Wolframsäure, so findet sich der grössere Theil des Wolframs beim Schwefelzinn. Man muss alsdann eine Trennung der beiden Metalle nach einer der Methoden bewirken, welche Bd. II, S. 547 beschrieben sind.

4. Da in der vom Schwefelzinn abfiltrirten Flüssigkeit noch Kieselsäure und Wolframsäure vorhanden sein können, denn das Wolfram wird

*) Handb. der analyt. Chem. von H. Rose, 6. Aufl. von R. Finkener, Bd. II, S. 275.

aus den Lösungen seiner alkalischen Sulfosalze durch Säuren nicht vollständig als Schwefelwolfram ausgefällt, so verdampft man die Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 120° C., behandelt wieder mit Salzsäure und Wasser, verdampft aufs Neue zur Trockne und wiederholt dies mehrmals. Behandelt man den Rückstand jetzt mit Salzsäure und Wasser, so bleibt alle Wolframsäure zurück (H. Rose) und — wenn Kieselsäure zugegen — diese zugleich mit ihr. Man filtrirt ab, wäscht mit verdünnter Salzsäure aus, glüht, wägt und trennt alsdann die Wolframsäure durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Behandeln der Schmelze mit Wasser von der unter diesen Umständen unlöslich bleibenden Kieselsäure.

II. Zinnkies.

1. Man behandelt 2 bis 3 Grm. des fein gepulverten, bei 100° getrockneten Minerals mit Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali oder mit Königswasser, bis der Zinnkies vollständig zersetzt ist, verdünnt, erhitzt, um das freie Chlor auszutreiben, filtrirt durch ein bei 60° gewogenes Filter in einen 250 CC. fassenden Messkolben und trennt in dem bei 60° getrockneten und gewogenen Rückstande den Schwefel und die Gangart durch Erhitzen.

2. Die Lösung bringt man auf 250 CC., mischt und bestimmt in 100 CC. den zu Schwefelsäure gelösten Schwefel, indem man den grössten Theil der freien Säure durch Ammon abstumpft, Chlorbaryum zufügt und den schwefelsauren Baryt bestimmt. Da derselbe Zinnoxyd enthalten kann, so bestimmt man darin entweder die Schwefelsäure nach Bd. I, S. 398 b, α oder man kocht ihn nach dem Glühen mit öfters erneuerter Lösung von kohlensaurem Natron, um vollständige Zersetzung des Barytsalzes herbeizuführen. Sobald die zuletzt abfiltrirte Flüssigkeit keine Schwefelsäure mehr enthält, wäscht man den Niederschlag aus und löst den kohlensauren Baryt in verdünnter Salpetersäure. Enthielt derselbe Zinnoxyd, so bleibt dies ungelöst; man muss es alsdann auswaschen, glühen, wägen und von dem Gewicht des unreinen schwefelsauren Baryts abziehen.

3. Weitere 100 CC. der in 2. genannten Kieslösung benutzt man zur Bestimmung der Metalle. Zu dem Ende fällt man unter Erwärmen mit Schwefelwasserstoff, trennt im ausgewaschenen Niederschlag Kupfer und Zinn durch Schwefelkalium nach Bd. I, S. 619 (167), im Filtrate aber Eisen und Zink nach Bd. I, S. 575 (82).

B. Zinnsorten.

Das Zinn kommt in ziemlich verschiedenen Graden von Reinheit im Handel vor. Die reinsten Sorten, z. B. das Bancazinn, enthalten

99,90 bis 99,96 Procent Zinn, während man in Rohzinnen oft nur etwa 94 Procent Zinn findet. Die fremden Elemente, auf welche man bei der Analyse der Zinnsorten Rücksicht zu nehmen hat, sind namentlich folgende: Blei, Kupfer, Wismuth, Antimon, Arsen, Wolfram, Molybdän, Eisen, Zink, Mangan, Nickel, Chrom und Schwefel. Da man, um die in nur sehr geringer Menge vorhandenen fremden Metalle bestimmen zu können, beträchtliche Mengen Zinn in Arbeit nehmen muss, so gestaltet sich eine vollständige Zinnanalyse zu einer keineswegs leichten Aufgabe. Handelt es sich nur um die Bestimmung der in grösserer Menge vorhandenen fremden Metalle, also namentlich des Kupfers, Bleies und Eisens, so führt folgender Weg gut zum Ziele.

Man behandelt etwa 3 Grm. des fein zertheilten Zinns mit Salpetersäure, bis alles Zinn oxydirt ist, verdampft in einem grossen Porzellantiegel zur Trockne, und schmelzt mit etwa 10 Grm. Schwefelleber bei möglichst gutem Luftabschluss. Man behandelt alsdann die erkaltete Schmelze mit Wasser in der Wärme und erhält so das Zinn (sammt etwa anwesendem Antimon und Arsen) als Sulfosalz in Lösung, während die Metalle der fünften und vierten Gruppe ungelöst bleiben. Die weitere Analyse gestaltet sich dann wie beim Zinnstein (Bd. II, S. 545) angegeben.

Enthält ein Zinn Wolfram, so geht auch dies in die Sulfosalzlösung über und beim Fällen derselben mit verdünnter Schwefelsäure (welche, wenn das Zinnsulfid direct in Zinnoxyd übergeführt werden soll, der Salzsäure vorzuziehen ist) erhält man dann Schwefelwolfram enthaltendes Zinnsulfid. Verwandelt man die Sulfide durch Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen in Oxyde und erhitzt dann oft wiederholt mit Chlorammonium, so verflüchtigt sich das Zinn endlich völlig als Chlorid, während die Wolframsäure zurückbleibt [H. Rose*)]. Nach Talbott**) kann man die Trennung des Zinnoxyds von der Wolframsäure auch in der Art bewirken, dass man die Oxyde mit der fünffachen Menge Cyankalium zusammenschmelzt und die Schmelze mit Wasser behandelt. Es bleibt alsdann das Zinn als Metall zurück, während wolframsaures Kali in Lösung geht. In dieser bestimmt man die Wolframsäure am einfachsten nach der Bd. II, S. 546 oben angegebenen Methode.

Die Art wie kleine Mengen Antimon und Arsen im metallischen Zinn zu bestimmen sind, ist bereits Bd. I, S. 639. c. und d. besprochen worden. In Betreff der Trennung des abgeschiedenen Arsens und Antimons vergl. auch Bd. II, S. 454 und 455.

Handelt es sich darum, in einer Zinnsorte kleine Mengen der Metalle zu bestimmen, deren Chloride nicht oder nur bei relativ hoher Temperatur flüchtig sind, so kann man dies in der Weise bewirken, dass man das Zinn in einer Retorte oder — in Schiffchen vertheilt — in

*) Dessen Handbuch der analyt. Chem., 6. Aufl. von Finkener, S. 352.

**) Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 343.

einer Röhre im Chlorstrom zum Schmelzen erhitzt. Das Zinn — und mit ihm das Antimon, Arsen etc. — verflüchtigen sich hierbei als Chloride, welche in abgekühlten Vorlagen aufgefangen werden können, während die Chlorverbindungen des Kupfers, Bleies etc. zurückbleiben, Bd. I, S. 614 und Bd. II, S. 493. b.

Einen Gehalt an Zinnoxydul und zugleich auch an Wolfram und Molybdän kann man nach Balling*) im metallischen Zinn in der Weise bestimmen, dass man 10 bis 20 Grm. des fein zertheilten Metalles mit etwa 1 Liter einer säurefreien, auf 30° C. erwärmten Eisenchloridlösung (20 Grm. Eisen im Liter enthaltend) zusammenbringt und damit unter zeitweiligem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur so lange (etwa 24 Stunden), nöthigenfalls unter Zusatz weiteren Eisenchlorids, digerirt, bis alles Zinn als Chlorür gelöst ist. Man filtrirt das ungelöst bleibende dunkle, feinkörnige Zinnoxydul (welches weissliche Flecken von Wolfram- und Molybdänsäurehydrat, auch von Antimonoxyd zeigen kann, und in dem sich — bei an Blei reichen Zinnen — auch Blei findet) ab. Ist dasselbe frei von anderen Metallen, so wäscht man es aus, führt es durch Glühen bei Luftzutritt in Zinnoxyd über und wägt dies. Enthält es Blei, so muss eine Scheidung beider vorgenommen werden (vergl. Bd. I, S. 621 β), enthält es aber Wolfram- oder Molybdänsäure, so empfiehlt Balling das ungelöst gebliebene Zinnoxydul mit wässerigem Ammoniak zu behandeln. Die genannten Säuren lösen sich dann, während das Zinnoxydul (und mit ihm etwa vorhandenes Antimonoxyd) zurückbleibt. Verdampft man die ammoniakalische Lösung in einem Porzellantiegel und erhitzt den Rückstand mässig, so bleiben die Säuren des Wolframs und Molybdäns zurück und können gewogen werden.

Zu ihrer Scheidung dürfte nach H. Rose**) folgende Methode einzuschlagen sein: Man versetzt die ammoniakalische Lösung der Säuren mit Weinsteinsäure, fügt dann Salzsäure zu, fällt aus der Lösung das Molybdän durch andauerndes Behandeln mit Schwefelwasserstoff in der Wärme, filtrirt, verdampft zur Trockne, glüht den Rückstand bei Luftzutritt, nöthigenfalls unter Zusatz von salpetersaurem Ammon, bis alle Kohle verbrannt ist und wägt die zurückbleibende Wolframsäure. Gilt es das Zinnoxyd nur von Wolframsäure zu trennen, so kann man auch das Gemenge derselben wiederholt mit Chlorammonium glühen, bis alles Zinn als Chlorid verflüchtigt ist oder die Talbott'sche Scheidungsmethode anwenden (vergl. Bd. II, S. 547).

Enthält eine Zinnsorte Schwefel, so bestimmt man denselben, indem man das Zinn durch Erwärmen mit Salzsäure löst und im entweichenden Wasserstoff den Schwefelwasserstoff nach einer der Methoden bestimmt, welche bei Bestimmung des Schwefels im Roheisen angegeben worden sind (Bd. II, S. 429).

*) Oesterr. Zeitschr. f. Berg- und Hüttenwesen 1878, S. 169.

**) Dessen Handbuch der analyt. Chem., 6. Aufl. von Finkener, Bd. II, S. 358.

C. Zinnlegirungen.

Von den Zinnlegirungen ist eine, das Wood'sche Metall, schon oben (Bd. II, S. 536) besprochen worden. Hier werde ich noch die Analyse einiger weiteren mittheilen.

I. Legirungen, welche im Wesentlichen aus Kupfer und Zinn bestehen (Bronze der Alten, Geschützbronze, Glockenmetall, Spiegelmetall, Medaillen- und Münzbronze, Phosphorbronze etc.).

Die in der Ueberschrift genannten überaus wichtigen Legirungen enthalten Zinn und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen. Andere Elemente finden sich in denselben entweder in Folge des Umstandes, dass die legirten Metalle nicht rein waren, oder aber es sind dieselben zur Herstellung bestimmter Eigenschaften der Bronzen absichtlich zugesetzt worden.

Bei der Analyse hat man ausser auf Kupfer und Zinn namentlich auf folgende Elemente Rücksicht zu nehmen: Blei, Silber, Wismuth, Antimon, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel und Zink. Zuweilen enthalten die Legirungen auch geringe Mengen Schwefel. Die Phosphorbronze enthält als wesentlichen Bestandtheil Phosphor. Zur Analyse der Bronzen können ganz verschiedene Methoden in Anwendung kommen.

Erste Methode.

1. Man behandelt etwa 2 bis 5 Grm. der zerkleinerten Legirung mit Salpetersäure, wie es Bd. I, S. 362. 1. a angegeben ist. Die fast zur Trockne verdampfte Masse behandelt man mit Wasser und filtrirt die Lösung von dem ungelöst bleibenden Metazinnsäurehydrat ab. Busse*) räth zum Behufe der Analyse der Bronzemünzen (einer zinnarmen Legirung) 1 Grm. im zerschnittenen Zustande in einem Bechergläschen mit 6 CC. Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht zu übergiessen, dann langsam 3 CC. Wasser zufliessen zu lassen und rasch zu bedecken. In dem Maasse, in welchem sich das Wasser mit der Säure mischt, erfolgt die Lösung. Nachdem sie beendet, erhitzt man zum Sieden, fügt dann 50 CC. siedenden Wassers zu, lässt absitzen und filtrirt.

Mag man die Legirung auf die eine oder andere Art mit Salpetersäure, oder auch nach der Bd. I, S. 624 angegebenen Methode von Brunner, behandelt haben, immer wird das Zinnoxyd, welches man nach dem völligen Auswaschen, Glühen und Wägen des ungelöst gebliebenen Metazinnsäurehydrates erhalten hat, weiter zu prüfen sein, denn

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 64.

es kann Bleioxyd, Kupferoxyd, Eisenoxyd und andere Oxyde der vierten und fünften Gruppe, ferner Arsensäure, Phosphorsäure und Kieselsäure enthalten. Man zerreibt es daher und schmelzt einen aliquoten Theil mit Schwefelleber nach Bd. I, S. 621. *β*, um in einem nach Behandlung der Schmelze mit Wasser etwa zurückbleibenden Rückstande das vom Zinnoxyd zurückgehaltene Kupferoxyd, Bleioxyd, Eisenoxyd etc. zu bestimmen, welche dann von dem Gewichte des unreinen Zinnoxyds abzuziehen sind. Einen zweiten aliquoten Theil aber prüft man auf Kieselsäure nach der Methode von Khittel (Bd. I, S. 624). — Enthält die Bronze wägbare Mengen von Arsen und Antimon, so finden sich die bei dem Zinnoxyd gebliebenen Antheile derselben in der Lösung der Sulfosalze. In dem Falle muss dieselbe mit verdünnter Salzsäure gefällt und eine Scheidung des Zinns von Arsen und Antimon vorgenommen werden (Bd. II, S. 514. 4.).

Enthält die Bronze Phosphor, so findet sich dieser, und zwar vollständig, in Form von Phosphorsäure bei dem Zinnoxyd (vergl. Bd. I, S. 406 u. 407). Es ist daher deren nach 3. zu ermittelnde Menge von dem Gewichte des unreinen Zinnoxyds abzuziehen.

2. Enthielte die salpetersaure Lösung alle Metalle, welche oben als in Bronzen vorkommend genannt sind, so müsste man deren Scheidung nach den Methoden bewirken, welche ich beim Kupfer, Bd. II, S. 513 a, angegeben habe. Ist aber, wie dies in der Regel der Fall sein wird, in der Lösung nur Kupfer, Blei, Eisen und Zink zu bestimmen, so verfährt man so, wie ich es beim Messing (Bd. II, S. 528) angegeben habe.

3. Enthält eine Bronze Phosphor, so löst man dieselbe in der Weise, dass man sie zuerst mit Salpetersäure behandelt, wie es in 1. angegeben worden ist. Nachdem man dann die Salpetersäure grösstentheils durch Abdampfen entfernt hat, befeuchtet man den Rückstand mit rauchender Salzsäure und lässt damit unter wiederholtem Umrühren bei gewöhnlicher Temperatur oder unter schwachem Erwärmen in Berührung. Man fügt alsdann Wasser zu, in dem sich — wenn die Operation richtig ausgeführt wurde — Alles lösen wird. Man fällt die Metalle der fünften und sechsten Gruppe mit Schwefelwasserstoff unter Erwärmen, filtrirt, wäscht aus, verdampft das Filtrat wiederholt mit Salpetersäure, fällt die aus dem Phosphor entstandene Phosphorsäure mit Molybdänlösung und verfährt überhaupt zur Bestimmung jener nach Bd. I, S. 404. *β*.

4. Enthält eine Bronze eine geringe Menge Schwefel, so verfährt man zu dessen Bestimmung nach der dritten Methode.

Zweite Methode.

Man verfährt zur Lösung der Legirung nach Bd. I, S. 625 und fällt das Zinn entweder so wie es daselbst angegeben ist nach der Methode von Löwenthal mit salpetersaurem Ammon oder nach der Methode von H. Rose mittelst verdünnter Schwefelsäure bei starkem Verdünnen (Bd. I, S. 363). In dem Filtrate finden sich die anderen Metalle völlig

oder fast völlig. Man hat natürlich auch bei dieser Methode das gewogene Zinnoxyd in der bei der ersten Methode unter 1. angegebenen Weise weiter zu untersuchen.

Dritte Methode.

1. Man behandelt die zerkleinerte Legirung im Chlorstrome, wie es Bd. I, S. 626. 8 und Bd. II, S. 493 angegeben, unter gelindem Erhitzen, und trennt einerseits die in den Vorlagen befindlichen leicht flüchtigen Chlorverbindungen des Zinns, Antimons, Arsens, Wismuths etc., andererseits die zurückgebliebenen nicht oder schwer flüchtigen Chlorverbindungen des Kupfers, Bleies etc. nach den Bd. I, Abschnitt V. angegebenen Methoden.

2. Die Behandlung der Legirung im Chlorstrome eignet sich auch, um geringe Mengen von Schwefel in einer Bronze zu bestimmen. Der Inhalt der Vorlage enthält alsdann den Schwefel in Gestalt von Schwefelsäure. Man hat dabei alle Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, welche Bd. II, S. 517 oben angegeben sind. Da der erhaltene schwefelsaure Baryt leicht Zinnoxyd enthält, so muss man darin die Schwefelsäure nach Bd. I, S. 398. b. α bestimmen.

Vierte Methode, welche auf der elektrolytischen Abscheidung des Zinns beruht und zunächst nur die Anwesenheit von Kupfer und Zinn, beziehungsweise von Kupfer, Zinn, Phosphor und Zink voraussetzt, von Classen*).

1. Man behandelt die Legirung wie bei der ersten Methode mit Salpetersäure, filtrirt das Metazinnsäurehydrat ab, wäscht es aus, digerirt es mit starker Salzsäure, verdampft den grössten Theil derselben, fügt Wasser zu und bewirkt so eine Lösung des entstandenen Metazinnchlorids. Aus dieser Lösung fällt man das Zinn elektrolytisch, was ohne Schwierigkeit gelingt und wäscht dasselbe ohne Unterbrechung des Stromes aus. Die vom abgeschiedenen Zinn entfernte Flüssigkeit verdampft man wiederholt mit Salpetersäure, vereinigt mit der ersterhaltenen salpetersauren Lösung und bestimmt darin das Kupfer (Bd. II, S. 495. 2).

2. Enthält die Bronze Phosphor, so findet sich die ganze Menge desselben als Phosphorsäure in der vom elektrolytisch ausgeschiedenen Zinn getrennten Flüssigkeit. Man vereinigt dieselbe mit der salpetersauren Lösung, welche die Hauptmenge des Kupfers enthält, verdampft die freien Säuren im Wasserbade, führt das Kupfer in oxalsaures Kupferoxydammon (Bd. II, S. 504. β) über, fällt es elektrolytisch und bestimmt in der davon getrennten Lösung die Phosphorsäure.

3. Enthält die Bronze Zink, so wird dasselbe bei dem in 2. angegebenen Verfahren mit dem Kupfer gefällt. Man bestimmt dann

*) Dessen „Quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege“, S. 19.

zunächst das Gewicht beider Metalle, bringt dieselben in salpetersaure oder schwefelsaure Lösung, fällt nun das Kupfer allein elektrolytisch und findet somit das Zink aus der Differenz.

II. Legirungen, welche im Wesentlichen aus Blei und Zinn bestehen (Schnellloth etc.).

Erste Methode.

Man behandelt etwa 1,5 Grm. der zerkleinerten Legirung mit Salpetersäure nach Bd. I, S. 362. 1. a, verdampft fast zur Trockne und filtrirt das Metazinnsäurehydrat ab. Das Filtrat verdampft man unter Zusatz reiner verdünnter Schwefelsäure, bis die Salpetersäure entwichen ist und bestimmt das Blei als schwefelsaures Bleioxyd nach Bd. I, S. 315. *3. a. β.* Enthält die Legirung noch andere Metalle, so finden sich diese, wenigstens zum Theil, in der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit, weshalb man dieselbe mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zu prüfen hat.

Das Metazinnsäurehydrat führt man in Zinnoxyd über und wägt dieses (Bd. I, S. 362. 1). Man schmelzt alsdann einen aliquoten Theil desselben mit Schwefelleber oder mit Schwefel und kohlensaurem Natron (Bd. I, S. 621. *β*), behandelt die Schmelze mit Wasser, löst das ungelöst gebliebene ausgewaschene Schwefelblei in heisser verdünnter Salpetersäure, bestimmt in der Lösung das Blei als schwefelsaures Bleioxyd und prüft, ob das Filtrat etwa noch Eisen etc. enthält. Bliebe beim Erhitzen des Schwefelbleies mit Salpetersäure ein ungelöster Rückstand, so müsste derselbe nach dem Glühen nochmals mit Schwefelleber geschmolzen werden etc. — Einen anderen aliquoten Theil des Zinnoxyds untersucht man auf Kieselsäure nach der Methode von Khittel (Bd. I, S. 624), zieht das hier gefundene Bleioxyd etc. sammt der Kieselsäure von dem Gewicht des unreinen Zinnoxyds ab und erfährt so das Gewicht des reinen Zinnoxyds.

Zweite Methode.

Man schmelzt die feinzertheilte Legirung geradezu mit 3 Theilen Schwefel und 3 Thln. kohlensaurem Natron oder mit 4 Thln. Schwefelleber bei Luftabschluss und erwärmt die Schmelze mit Wasser. Aus der Lösung fällt man alsdann das Zinnsulfid, gemengt mit Schwefel, durch verdünnte Schwefelsäure und führt dasselbe nach dem Auswaschen und Trocknen durch geeignetes Glühen in Zinnoxyd über (Bd. I, S. 364). Das beim Behandeln der Schmelze mit Wasser zurückgebliebene Schwefelblei erhitzt man mit verdünnter Salpetersäure, scheidet aus der Lösung das Blei durch Verdampfen mit Schwefelsäure etc. ab (Bd. I, S. 315. 3. a. *β*.) und prüft, ob das Filtrat etwa noch andere Metalle enthält.

Dritte (elektrolytische) Methode nach Classen*).

Man behandelt die Legirung mit Salpetersäure und verfährt genau wie bei der ersten Methode; das bleihaltige Metazinnsäurehydrat aber digerirt man mit starker Salzsäure, verdampft den grössten Theil derselben, fügt Wasser zu, versetzt die entstandene Lösung mit einem Ueberschuss von oxalsaurem Ammon und unterwirft der Elektrolyse. Man erhält alsdann das Zinn an der negativen, das demselben noch beigemengte Blei als Hyperoxyd an der positiven Elektrode. Man trocknet die Elektroden bei 100° C., wägt und erfährt aus der Gewichtszunahme derselben die Menge der Ausscheidungen.

III. Legirungen, welche im Wesentlichen aus Zinn und Antimon bestehen (Britanniametall, Pewter etc.).

Die vielfach angewendeten Zinn-Antimonlegirungen enthalten beide Metalle in verschiedenen Verhältnissen. Bei ihrer Analyse hat man auch auf Blei, Kupfer, Wismuth, Zink, Nickel, welche den Legirungen zuweilen absichtlich zugesetzt werden, Rücksicht zu nehmen, und bei sehr genauen Untersuchungen auch auf die geringen Mengen anderer, im Zinn und Antimon als Verunreinigungen vorkommender Elemente, namentlich auch auf Arsen. Zur Analyse kann man eine der folgenden Methoden anwenden.

Erste Methode.

Man verfährt genau nach Bd. I, S. 634. a. Enthält die Legirung noch andere Metalle als Antimon, Zinn und Arsen, so finden sich diese zum Theil bei dem antimonsauren Natron, so das Kupfer-, Wismuth- und Eisenoxyd, das Nickeloxydul etc., zum Theil gehen sie in das alkalische, das Zinnoxyd und die Arsensäure enthaltende Filtrat über, so das Blei und Zink. Man erkennt leicht, dass man dann bei der weiteren Behandlung das Kupfer und Wismuth als Schwefelmetalle beim Schwefelantimon, das Eisen und Nickel aber in der vom Schwefelantimon abfiltrirten Flüssigkeit erhält; Blei und Zink aber können aus der noch viel überschüssiges Natron enthaltenden Lösung durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelnatrium ausgefällt werden, bevor man dieselbe mit Salzsäure versetzt und Schwefelwasserstoff einleitet.

Zweite Methode (nach Cl. Winkler**).

Man löst 1 bis 1,5 Grm. der zerkleinerten Legirung in einer Mischung von 4 Thln. Salzsäure, 1 Thl. Salpetersäure und 5 Thln. Wasser unter Zusatz von Weinsteinsäure auf, verdünnt auf 300 bis 400 CC. (wobei,

*) Dessen „Quantitative Analyse auf elektrolytischem Wege", S. 17.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 163.

wenn Weinsteinsäure in genügender Menge vorhanden ist, keine Trübung entsteht), setzt so viel Chlorcalciumlösung zu, dass auf 1 Thl. Zinn etwa 8 Thle. Kalk kommen, neutralisirt mit kohlensaurem Kali, fügt Cyankalium zu und dann weiteres kohlensaures Kali, so dass aller Kalk ausgefällt wird. Man erhitzt jetzt zum Kochen, lässt absitzen, decantirt durch ein Filter, kocht den Niederschlag einmal mit neu hinzugefügtem Wasser auf, lässt abermals absitzen und filtrirt die überstehende Flüssigkeit zu der ersten. Auf diese Weise gelangt die Hauptmenge des Antimons in das Filtrat. Um auch den Rest vollständig in dieses überzuführen, löst man den Niederschlag in wenig concentrirter Salzsäure, setzt etwas Weinsteinsäure zu, neutralisirt wiederum mit kohlensaurem Kali und fällt zum zweiten Male mit Cyankalium unter nachträglichem Zusatze von weiterem kohlensaurem Kali. Man kocht, decantirt durch das Filter, kocht dreimal mit erneuerten Wassermengen unter Decantiren durch das Filter aus, bringt schliesslich den Niederschlag aufs Filter und vervollständigt das Auswaschen. Man hat jetzt alles Antimon und Arsen im Filtrat, alles Zinn aber als Zinnoxydhydrat neben viel kohlensaurem Kalk im Niederschlag. Man trocknet denselben, erhitzt ihn sammt der Filterasche in einem Porzellantiegel zum heftigen Glühen, bringt ihn in ein Becherglas, fügt etwas Wasser und dann verdünnte Salpetersäure zu, in welcher sich der Kalk löst, während das Zinnoxyd zurückbleibt. Man filtrirt es ab, glüht und wägt es.

In dem Filtrate bestimmt man das Antimon als Schwefelantimon. Ist auch Arsen vorhanden, so wählt man zur Trennung am besten die Bunsen'sche Methode (Bd. II, S. 454 und 455).

IV. Legirungen, welche zu Achsenlagern verwendet werden (Lager-Weissmetall).

Die Weissmetalle enthalten in der Regel Zinn als Hauptbestandtheil, sind aber im Uebrigen unter einander sehr verschieden. Manche enthalten neben Zinn namentlich Antimon, andere Zink. Kupfer und Blei sind meist in geringer, zuweilen aber auch in sehr grosser Menge zugegen; manche Weissmetalle enthalten auch Quecksilber, wenige Nickel. Die Metalle, welche man sonst noch darin antrifft, wie Arsen, Eisen sind in der Regel nur als Verunreinigungen zu betrachten. Phosphor findet sich in dem Falle darin, wenn zur Darstellung der Weissmetalle Phosphorbronze mit verwendet wurde. Man erkennt, dass daher der quantitativen Analyse der Weissmetalle eine qualitative Untersuchung nothwendig vorausgehen muss.

Die quantitative Analyse führt man zweckmässig in folgender Weise aus:

1. Behandele 1,5 bis 3 Grm. mit Salpetersäure nach Bd. I, S. 362. 1. a, verdampfe auf dem Wasserbade fast zur Trockne und behandele den

Rückstand mit verdünnter Salpetersäure. Setzt sich der Niederschlag nicht ab, so fügt man etwas salpetersaures Ammon zu. Man filtrirt das unreine Metazinnsäurehydrat ab und wäscht es mit Wasser aus, dem man zweckmässig etwas salpetersaures Ammon zufügt.

2. Der ungelöst gebliebene Rückstand enthält alles Zinn, fast alles Antimon und in der Regel kleine Antheile von Blei, Kupfer, Zink etc. — Man trennt denselben vom Filter, tränkt dieses mit einer Lösung von salpetersaurem Ammon, trocknet es, äschert es ein, fügt die Asche zum Niederschlag, glüht, wägt, schmelzt denselben dann mit kohlensaurem Natron und Schwefel (Bd. I, S. 621. β), behandelt die Schmelze mit Wasser, filtrirt, wäscht das ungelöst Gebliebene aus, zieht es mit heisser verdünnter Salpetersäure aus, schmelzt einen etwa gebliebenen unlöslichen Rückstand nochmals mit kohlensaurem Natron und Schwefel und wiederholt die eben beschriebenen Operationen.

3. In der in 2. erhaltenen salpetersauren Lösung bestimme die in der Regel darin enthaltenen kleinen Antheile von Blei, Kupfer, Zink und Eisen nach einer der beim Messing (Bd. II, S. 528) beschriebenen Methoden.

4. Die in 2. erhaltene Lösung der Sulfosalze säure mit verdünnter Schwefelsäure an, lasse absitzen, filtrire, wasche den Niederschlag aus, verdampfe das Filtrat und bestimme darin die aus etwa vorhandenem Phosphor entstandene Phosphorsäure durch Fällung mit Molybdänsäurelösung etc. — Die Menge des Zinns ergibt sich, wenn man die kleinen Mengen der in 3. gefundenen Metalloxyde und die in 4. etwa gefundene Phosphorsäure von dem Gewichte des unreinen Zinnoxyds abzieht. Direct lässt sie sich ausserdem finden durch Ueberführen des Schwefelzinns in Zinnoxyd und Wägen des letzteren (Bd. I, S. 364. c).

5. Ist Antimon vorhanden, vielleicht auch Arsen, so muss das in 4. erhaltene, Schwefel und Schwefelantimon, vielleicht auch Schwefelarsen enthaltende Schwefelzinn mit rauchender Salpetersäure oxydirt werden. Nach Verdampfung des Ueberschusses derselben nimmt man alsdann die Trennung und Bestimmung der Metalle nach Bd. I, S. 634. a vor.

6. Die in 1. erhaltene, vom Metazinnsäurehydrat abfiltrirte salpetersaure Lösung verdampft man zur Abscheidung und Bestimmung des Bleies mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (Bd. I, S. 609. 2.). Die von dem schwefelsauren Bleioxyd getrennte Lösung aber versetzt man mit etwa 12 Proc. Salzsäure von 1,1 specif. Gew., leitet bei 70° C. Schwefelwasserstoff ein, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, behandelt ihn mit einer Lösung von Schwefelnatrium oder — bei Anwesenheit von Quecksilber — von Schwefelammonium, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Salzsäure. Den der Hauptsache nach aus Schwefel bestehenden Niederschlag, der Reste von Antimon und Arsen enthalten kann, behandelt man mit etwas Bromsalzsäure, filtrirt, setzt Ammon im Ueberschuss zu und fällt nach längerer Digestion nach dem Ansäuern mit Salzsäure

mit Schwefelwasserstoff. Die so erhaltene geringe Menge von Schwefelantimon sammelt man in einem kleinen Asbestfilterröhrchen und bestimmt sie nach Bd. I, S. 355 unten. Ist Arsen zugegen, so genügt meist Behandlung des feuchten Niederschlages mit kohlensaurem Ammon zur Trennung beider.

7. Den in 6. erhaltenen, beim Behandeln mit Schwefelnatrium oder Schwefelammonium unlöslich gebliebenen Niederschlag, welcher in der Regel noch etwas Schwefelzink enthält, löst man, um die Trennung der Metalle der fünften Gruppe vom Zink zu vervollständigen, in Bromsalzsäure, digerirt mit überschüssigem Ammon, fügt 12 Proc. Salzsäure von 1,1 specif. Gew. zu, fällt wieder mit Schwefelwasserstoff bei 70° C., filtrirt, vereinigt das Filtrat mit dem in 6. erhaltenen analogen Filtrate, concentrirt durch Eindampfen und trennt Zink von Eisen und eventuell auch von Nickel nach der Zimmermann'schen Methode (Bd. II, S. 361).

8. Der in 7. durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag wird, wenn er nur aus Schwefelkupfer besteht, nach Bd. I, S. 334 a in Kupfersulfür übergeführt und gewogen, enthält er dagegen auch Schwefelquecksilber, so trennt man beide nach Bd. I, S. 610, 3. c.

9. Die in 8. vorgenommene Bestimmung des Quecksilbers gibt meist ein etwas zu niedriges Resultat, weil ein kleiner Antheil des Quecksilbers in den Metazinnsäurehydrat-Niederschlag übergehen kann und bei dessen weiterer Behandlung verloren geht. Es empfiehlt sich daher, zur Bestimmung des Quecksilbers eine besondere Probe des Weissmetalles zu nehmen und diese in einem in eine Glasröhre eingeschobenen Schiffchen im Wasserstoffstrome zu erhitzen. Der dabei stattfindende Gewichtsverlust der Probe liefert die Menge des Quecksilbers genau.

D. Zinnpräparate.

Die Art, wie Zinnpräparate zu analysiren sind, ergibt sich schon aus dem in §. 126 Mitgetheilten; in Betreff der Prüfung des krystallisirten Zinnchlorürs, des Zinnsalzes, füge ich noch einige neuere Methoden bei.

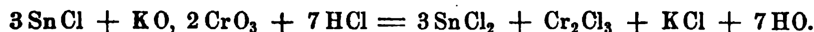
1. Um das Zinnsalz auf Verfälschungen (Zinkvitriol, schwefelsaure Magnesia, Chlornatrium etc.) zu prüfen, empfiehlt G. Merz*) folgendes Verfahren: Man übergiesst eine abgewogene Menge, etwa 2 Grm., mit dem fünffachen Gewichte absoluten Alkohols und rührt fünf Minuten um. War das Zinnsalz frei von den gewöhnlichen, in Alkohol unlöslichen Zusätzen und frisch bereitet, so erhält man eine klare Lösung, hatte es dagegen schon Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, so zeigt sich ein zarter pulveriger oder flockiger Niederschlag, der sich aber — wenn gering — schon beim Erhitzen der Lösung, wenn bedeutender bei Zusatz einer Auflösung von Chlorwasserstoff in Alkohol löst. Enthielt das Zinnsalz aber die häufig zugemischten Verfälschungsmittel, so bleiben diese

*) Pharm. Centralhalle 17. 105, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 487.

in Form von Krystalltrümmern ungelöst, können abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und gewogen werden.

2. Soll im Zinnsalz der Gehalt an Zinnchlorür bestimmt werden, so kann man ausser den Bd. I, S. 365 angegebenen Methoden auch die folgenden anwenden, welche von Fr. Goppelsröder und W. Trechsel*) empfohlen worden sind:

a. Man löst in einem Kölbchen eine abgewogene Menge sauren chromsauren Kalis in wenig Wasser, fügt zu der heissen aber nicht kochenden Lösung Salzsäure, dann die abgewogene Menge des Zinnsalzes, welche so zu bemessen ist, dass nicht alle Chromsäure reducirt wird. Sobald dieses sich gelöst hat, fügt man eine grössere Menge starker Salzsäure zu, erhitzt, leitet das sich entwickelnde Chlor in Jodkaliumlösung und bestimmt das in Freiheit gesetzte Jod, vergl. Bd. I, S. 382. Seine Menge entspricht der durch das Zinnsalz nicht reducirten Quantität des sauren chromsauren Kalis, während das reducirte dem Zinnsalze nach folgender Gleichung entspricht:



$$3\,SnCl + KO, 2\,CrO_3 + 7\,HCl = 3\,SnCl_2 + Cr_2Cl_3 + KCl + 7\,HO.$$

b. Man löst das Zinnsalz unter Zusatz einer bekannten Menge sauren chromsauren Kalis in einem mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Fläschchen in der Kälte in Salzsäure, fügt nach beendigter Einwirkung Jodkaliumlösung im Ueberschuss zu, lässt fünf Minuten stehen und titrirt das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron. Es beruht somit dieses Verfahren auf der von K. Zulkowsky**) angegebenen Methode der Chromsäurebestimmung, deren vollkommene Zuverlässigkeit noch etwas fraglich ist, vergl. a. a. O. S. 76. Bei den Versuchen von Goppelsröder und Trechsel wurden bei wiederholter Analyse eines und desselben Zinnsalzes nach Methode b im Ganzen übereinstimmende Resultate erhalten; die grösste Differenz betrug 0,51 Proc. bei einem Gehalt an krystallisirtem Zinnchlorür von etwa 96 Procent.

3. Soll der gesammte Zinngehalt eines Zinnsalzes bestimmt werden, so löst man dasselbe in Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali und bestimmt das Zinn, nach Abstumpfung des grössten Theiles der freien Säure, durch Fällung mit salpetersaurem Ammon (Bd. I, S. 363), oder man löst in Salzsäure und bestimmt das Zinn elektrolytisch (Bd. II, S. 551).

23. Arsenverbindungen.

§. 268.

Die Bestimmung des Arsens und die Trennung desselben von anderen Elementen ist in den §§. 127, 164 und 165 des ersten Bandes und

---

*) Bull. de la soc. industr. de Mulhouse, 44. 297, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 364.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 74.

die Analyse arsenhaltiger Erze, Legirungen etc. an den betreffenden Stellen des zweiten Bandes, namentlich beim Schwefelkies (S. 455), den Fahlerzen (S. 493), den Kupfersorten (S. 514 u. 521), den Wismutherzen (S. 535) und Antimonerzen (S. 541) so genügend besprochen, dass ich an und für sich keine Veranlassung hätte, hier auf Arsenverbindungen nochmals zurückzukommen. Wenn ich dies doch thue, so geschieht es nur, um auf eine Methode aufmerksam zu machen, die sich ganz besonders eignet, um kleine Mengen Arsen in grossen Quantitäten von Ockerfarben und anderen, geringe Antheile von Arsenverbindungen als Verunreinigung enthaltenden, Farben zu bestimmen, das heisst eine Aufgabe zu lösen, welche namentlich in neuerer Zeit den Chemikern oft gestellt wird, wenn es sich darum handelt zu beurtheilen, ob eine derartige Farbe zu Tapeten etc. verwendet werden darf oder nicht.

Zur Lösung dieser Aufgabe muss man meist grosse Mengen der betreffenden Substanz, z. B. 50 oder 100 Grm., in Arbeit nehmen, also Quantitäten, für welche sich das Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali, oder mit Schwefelleber, oder das Behandeln der durch starke Säuren erhaltenen Lösung mit Schwefelwasserstoff wenig eignet.

Man wendet sich dann am besten der Destillationsmethode von Schneider*) und Fyfe**) zu, welche bekanntlich auch von Anderen oft und viel bearbeitet worden ist***), und zwar in der Modification von Hager†), die in neuerer Zeit von Emil Fischer††) wiederum empfohlen und auch im Hinblick auf gleichzeitige Anwesenheit von Antimon und Zinn geprüft worden ist. Durch diese Modification wird es bekanntlich möglich, das Arsen auch dann als Arsenchlorür zu verflüchtigen und ins Destillat überzuführen, wenn es als Arsensäure vorhanden ist.

Man beginnt damit die Substanz (etwa 100 Grm.) in einem Rundkolben von etwa 600 CC. Inhalt mit langem Halse mit 100 CC. rauchender, ganz arsenfreier Salzsäure von 1,15 specif. Gew. zu übergiessen. Wäre zu fürchten, dass diese die Zersetzung und Auflösung der Arsenverbindung nicht vollständig bewirkt, so fügt man einige Gramm chlorsauren Kalis zu. Nach längerer Einwirkung in der Kälte fügt man 50 CC. Wasser zu und erwärmt längere Zeit gelinde, bis alles Lösliche gelöst ist. Hatte man chlorsaures Kali angewandt, so fügt man eine Lösung von ganz arsenfreiem Eisenchlorür†††) zu, bis dieses vorwaltet, dann

*) Wiener akadem. Berichte 6. 409, — Poggend. Ann. 85. 433.

**) Journ. f. prakt. Chem. 55. 103.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 250. ff.

†) Hager, Handbuch der pharmac. Praxis I, 492.

††) Zeitschr. f. anal. Chem. 21. 266.

†††) Zur Darstellung der Eisenchlorürlösung übergiesst man überschüssige kleine Nägel oder Eisenfeile mit Salzsäure von 1,12 specif. Gew., erwärmt, wenn die erste stürmische Wasserstoffentwickelung vorüber, bis sich fast kein Wasserstoff mehr entwickelt und filtrirt. Die so erhaltene Lösung versetzt man mit 100 CC. reiner Salzsäure von 1,1 specif. Gew. und erhitzt sie in einer Retorte mit Kühlapparat und

noch weitere 20 CC. der Eisenchlorürlösung, — hatte man nur Salzsäure angewandt, so genügt ein Zusatz von 20 CC. Eisenchlorürlösung. Man unterwirft jetzt der Destillation. Da Korkverbindungen leicht zu Schwärzung des Destillates Veranlassung geben und auch Kautschukstopfen besser vermieden werden, so wählt man als Destillationsgefäss eine tubulirte Retorte. Der Hals derselben wird schief aufwärts gerichtet, muss in der Nähe des Endes ausgezogen und der ausgezogene Theil schief abwärts gebogen sein, so dass er bequem und genügend weit in das Kühlrohr des Kühlapparates eingeschoben werden kann. Als Vorlage dient ein kleiner Kolben, in den das untere Ende des Kühlrohres hineinragt. Man erhitzt jetzt den Inhalt der Retorte zum Kochen, so dass in der Minute 2 bis 3 CC. übergehen und setzt die Destillation fort, bis die Flüssigkeitsmenge im Kolben nur noch 30 bis 40 CC. beträgt. Nach einigem Erkalten bringt man weitere 100 CC. ganz arsenfreie Salzsäure von 1,1 specif. Gew. in die Retorte und destillirt wieder in gleicher Weise ab; dieselbe Operation wiederholt man, wiederum unter Zusatz von 100 CC. derselben Salzsäure, ein drittes Mal, fängt aber das jetzt übergehende Destillat gesondert auf. Die mit Wasser verdünnten Destillate werden gesondert mit Schwefelwasserstoffgas behandelt. Gibt das letzte keinen gelben Niederschlag mehr, so ist in den ersten alles Arsen enthalten. Erhält man aber in dem letzten noch einen Niederschlag, so muss die Destillation unter Zusatz weiterer Salzsäure von 1,10 specif. Gew. wiederholt werden, bis das letzte Destillat arsenfrei ist.

Sämmtliches Schwefelarsen sammelt man auf einem Filterchen, wäscht es aus, digerirt es mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, filtrirt, säuert mit Salzsäure an, leitet noch kurze Zeit Schwefelwasserstoff ein, sammelt das so erhaltene Arsensulfür auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filterchen, wäscht es aus, trocknet und wägt es (Bd. I, S. 371).

Enthält die der Untersuchung unterworfene Substanz Blei, Kupfer, Wismuth, Cadmium und Quecksilber, so bleiben diese, wenn man in der angegebenen Art destillirt, vollständig im Destillationsrückstande, enthält sie aber Antimon oder Zinn, so gehen geringe Antheile derselben in das Destillat über. Man destillirt daher dieses aufs Neue unter Zusatz von einigen Kubikcentimetern Eisenchlorür bis auf 30 CC. ab und hat alsdann alles Arsen in dem nun von Zinn und Antimon freien Destillate, alles Antimon und Zinn aber in den vereinigten Destillationsrückständen. Um dieses Ziel ganz sicher zu erreichen, empfiehlt es sich nach Fischer am meisten, die erste Hälfte des anfangs erhaltenen Gesammtdestillates, welche bei weitem den grössten Theil des Arsens enthält, für sich allein unter Zusatz von 3 bis 5 CC. Eisenchlorür bis auf 30 CC. abzudestilliren,

Vorlage zum Sieden, bis etwa 80 CC. übergegangen sind. Gibt das Destillat nach dem Verdünnen mit Wasser beim Einleiten von Schwefelwasserstoff keine Arsenreaction, so ist das Eisenchlorür brauchbar, im anderen Fall müsste es mit erneuerten Salzsäuremengen erhitzt werden, bis das letzte Destillat arsenfrei ist.

dann die zweite Hälfte nachzufüllen und auf dasselbe Volumen einzuengen.

24. Phosphorverbindungen.

§. 269.

Rother (amorpher) Phosphor.

Der im Grossen dargestellte und jetzt in bedeutenden Quantitäten zum Verbrauch kommende rothe Phosphor ist in der Regel nicht vollkommen rein. Er enthält häufig eine kleinere oder grössere Menge von gewöhnlichem, farblosem Phosphor, und da sich dieser an der Luft allmählich oxydirt, so bilden sich wechselnde Quantitäten von Phosphorsäure und phosphoriger Säure, durch welche die Waare saure Reaction und, in Folge von Wasseranziehung, feuchte Beschaffenheit erlangt.

Zur Bestimmung aller dieser Bestandtheile eignet sich das folgende von mir und E. Luck ermittelte Verfahren*).

1. Bestimmung der im amorphen Phosphor enthaltenen Phosphorsäure und phosphorigen Säure.

Etwa 5 Grm. des zu untersuchenden amorphen Phosphors werden gleichmässig und indem man etwaige Knöllchen zerdrückt in eine Asbestfilterröhre gebracht und darin, am besten unter Mithülfe einer Wasserluftpumpe, mit Wasser so lange ausgelaugt als das Durchlaufende noch sauer reagirt. Die Flüssigkeit wird auf 250 CC. gebracht.

1) 100 CC. derselben werden im Wasserbade unter Zusatz von 5 CC. concentrirter Salpetersäure verdampft bis der Rückstand etwa 1 CC. beträgt, dann mit einigen Tropfen rother rauchender Salpetersäure versetzt, nochmals kurze Zeit erwärmt, und nun die Phosphorsäure auf bekannte Weise mit Magnesiamixtur ausgefällt. (Sollte in besonderem Falle bei der Uebersättigung mit Ammon vor der Magnesiafällung eine Trübung eintreten, d. h. die zu bestimmende Phosphorsäure unrein sein, so empfiehlt es sich, vorher eine Fällung mit Molybdänlösung vorzunehmen, Bd. I, S. 404. β.)

Aus der gewogenen pyrophosphorsauren Magnesia berechnet man die Summe der ursprünglich vorhandenen und der durch Oxydation der phosphorigen Säure entstandenen Phosphorsäure.

2) Weitere 100 CC. der Auslaugeflüssigkeit werden in ein Becherglas gebracht, mit etwas Salzsäure und überschüssiger Lösung von Quecksilberchlorid versetzt und längere Zeit im Wasserbade nach und

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, 63.

nach auf etwa 60° C. erwärmt. Man giesst von der klaren Flüssigkeit etwas ab, fügt dazu nochmals Quecksilberchloridlösung und überzeugt sich, ob beim Erwärmen weitere Fällung eintritt, in welchem Falle die vollständige Ausfällung durch vermehrten Zusatz von Quecksilberchlorid zum Inhalte des Becherglases erzielt werden muss.

Man sammelt den Niederschlag von Quecksilberchlorür auf einem gewogenen Papierfilter, trocknet bei 100° C. und berechnet die dem Quecksilberchlorür entsprechende Menge von phosphoriger Säure nach der Gleichung: $3\,HO,PO_3 + 4\,HgCl + 2\,HO = 2\,Hg_2Cl + 2\,HCl + 3\,HO,PO_5$. — 2 Aeq. Quecksilberchlorür = 470,92 entsprechen somit einem Aeq. Phosphorigsäure-Anhydrid = 55 oder Phosphorigsäurehydrat = 82.

Bei der Ausfällung des Quecksilberchlorürs muss der Zutritt von directem Sonnenlichte abgehalten werden, weil sonst durch ausgeschiedenes metallisches Quecksilber eine Graufärbung des Chlorürs stattfinden würde.

Berechnet man die gefundene phosphorige Säure auf Phosphorsäure und zieht diese von der in 1) gefundenen Phosphorsäure-Menge ab, so erhält man als Rest die Phosphorsäure, welche als solche in dem Phosphor enthalten ist.

2. Bestimmung der Gesammtsumme des rothen und des farblosen Phosphors.

Etwa 0,5 Grm. des zu untersuchenden Phosphors werden wie vorher im Asbestfilterrohr durch Auswaschen mit Wasser von phosphoriger Säure und Phosphorsäure befreit und dann sammt dem Asbest in ein Kochfläschchen gebracht, welches durch eine zweimal gebogene Glasröhre mit einer U-Röhre verbunden ist. Letztere enthält 5 CC. rothe rauchende Salpetersäure. Der Phosphor wird mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gew. nach und nach zum Sieden erhitzt, bis derselbe gelöst ist, dann die Flüssigkeit, mit der in der U-Röhre vorgeschlagenen rauchenden Salpetersäure vereinigt, in einer Abdampfschale verdampft und der dickflüssige Rückstand, nachdem nochmals etwas rauchende Salpetersäure darüber abgedampft, mit Wasser aufgenommen. Man filtrirt alsdann, fällt mit Magnesiamixtur und berechnet aus der gefundenen Phosphorsäure die Summe beider Modificationen des Phosphors.

3. Bestimmung des rothen Phosphors.

Etwa 0,5 Grm. der Probe werden mit Wasser im Asbestrohr wie vorher ausgewaschen, bis keine saure Reaction desselben mehr wahrnehmbar ist, darauf wird das Rohr auf ein zweites Kochfläschchen gesetzt und das den Phosphor benetzende Wasser durch absoluten Alkohol und dann

dieser durch wasserfreien Aether verdrängt. Die alkoholische und ätherische Auswaschung stellt man bei Seite und laugt nun, nachdem durch die vorhergehende Operation der Phosphor durch Schwefelkohlenstoff benetzbar geworden ist, letzteren so lange durch reinen Schwefelkohlenstoff aus, bis einige Tropfen, auf einem Uhrglase im Dunkeln verdampft, kein Leuchten mehr wahrnehmen lassen. Man sammelt die Lösung des farblosen Phosphors in Schwefelkohlenstoff in einem trocknen Kochfläschchen und stellt zum späteren Gebrauch bei Seite.

Durch das Röhrchen, welches den ausgewaschenen rothen Phosphor enthält, leitet man, zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, später bei 40 bis 50° C. einen Strom trockner Kohlensäure und bestimmt entweder das Gewicht des rothen Phosphors direct, oder besser — nach dessen Ueberführung in Phosphorsäure durch Salpetersäure — in der Form von pyrophosphorsaurer Magnesia.

4. Bestimmung des gewöhnlichen (farblosen) Phosphors.

Man bringt die in 3. erhaltene Schwefelkohlenstofflösung in ein trocknes tubulirtes, mit einem Kühlapparat verbundenes Retörtchen, fügt so viel Jod zu, dass die Färbung einen Stich ins Violette bekommt und destillirt im Wasserbade fast zur Trockne. Der Schwefelkohlenstoff muss etwas jodhaltig übergehen, wenn man sich versichert halten soll, dass die Menge des Jods hinreichend war. (Auf 1 Aeq. Phosphor sind mindestens 3 Aeq. Jod zu nehmen.)

Zu dem Rückstand im Retörtchen bringt man das alkoholisch-ätherische Filtrat, welches zur Entfernung des Wassers aus der Phosphorprobe gedient hatte, und destillirt ebenfalls ab. Der farblose, in Schwefelkohlenstoff lösliche Phosphor würde sich nun in der Form von Dreifach-Jodphosphor in dem Rückstand vorfinden; allein der geringe Wassergehalt der zugesetzten Alkohol-Aether-Lösung reicht meistens schon hin, um die Zersetzung in HJ und $3\,HO,PO_3$, beziehungsweise $3\,HO,PO_5$, anzubahnen. — Man setzt noch etwas Wasser zu, destillirt mit diesem einen Theil des Jodüberschusses ab, bringt den Retorteninhalt in ein Abdampfschälchen, fügt etwas Salpetersäure zu, erhitzt im Wasserbade bis alles Jod verflüchtigt, nimmt mit etwas Wasser auf, fällt die Phosphorsäure mit Molybdänlösung *), bestimmt sie als pyrophosphorsaure Magnesia und berechnet daraus die Menge des farblosen Phosphors.

5. Etwaige fremdartige Beimengungen der käuflichen Waare, wie Sand etc., werden am besten dadurch bestimmt, dass man die Probe in einem Kölbchen mit Jod und Wasser behandelt und die zurückbleibenden Substanzen durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt und wägt.

*) Das käufliche Jod hat häufig einen kleinen Eisengehalt, der bei directer Fällung der erhaltenen Phosphorsäurelösung mit Magnesiamixtur ein ungenaues Resultat verursachen würde.

Kennt man die beiden Modificationen des Phosphors, die phosphorige Säure und Phosphorsäure sowie die mechanischen Beimengungen dem Gewichte nach, so ergibt sich der Wassergehalt der Probe aus der Differenz.

25. Schwefelverbindungen.

§. 270.

A. Käuflicher Schwefel.

Der Schwefel kommt im Grosshandel vor als Rohschwefel (dargestellt aus Schwefelerde, aus Schwefelmetallen, aus dem Sodaschlamm der nach dem Le Blanc'schen Verfahren arbeitenden Sodafabriken etc.) oder als raffinirter Schwefel (Stangenschwefel, Schwefelblumen). Der raffinirte Schwefel enthält in der Regel nur geringe Mengen verunreinigender Stoffe, während der Rohschwefel an solchen reicher ist. Der im Folgenden beschriebene Gang der Untersuchung nimmt auf alle Beimengungen Rücksicht, welche in Schwefelsorten vorzukommen pflegen.

1. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit bringt man 3 bis 5 Grm. des gröblich zerriebenen Schwefels in ein Wägegläschen, trocknet bei 70° C. (aber nicht länger als eben erforderlich) und bestimmt die Gewichtsabnahme. Soll die Wasserbestimmung in einer grösseren Probe ausgeführt werden, so bedient man sich des Bd. II, S. 510 beschriebenen, in Fig. 120 abgebildeten Blechkästchens.

2. Zur Bestimmung des Arsens löst man etwa 10 Grm. des Schwefels in reiner Kalilauge und leitet aus reinen (arsenfreien) Materialien entwickeltes Chlorgas ein, bis die über dem ausgeschiedenen Schwefel stehende Flüssigkeit klar ist. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt und das Arsen (auch etwa vorhandenes Antimon) nach der Bunsen'schen Methode bestimmt (Bd. II, S. 455).

Hat man Arsen gefunden, so ist zu untersuchen, ob dasselbe als arsenige Säure oder als Schwefelarsen vorhanden ist*). Man behandelt zu dem Behufe eine neue Portion des zerriebenen Schwefels mit verdünnter Salzsäure andauernd in gelinder Wärme, filtrirt und prüft, ob die Lösung beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff Schwefelarsen liefert. Das aus dieser Lösung erhaltene entstammt dem im Schwefel als arsenige Säure vorhandenen Arsen. — Enthält der Schwefel auch noch Arsen als Schwefelarsen, so lässt sich dies aus dem mit verdünnter Salzsäure behandelten Schwefel — wenn auch schwer vollständig — durch wässeriges Ammoniak ausziehen und durch Ansäuern des ammoniakalischen Filtrates mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff fällen.

*) Vergl. H. Hager (Pharm. Centralbl. 15. 149, — Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 346).

3. Zur Bestimmung etwa vorhandener Schwefelsäure und etwa vorhandenen Chlors, sowie zur Prüfung auf schweflige und unterschweflige Säure schüttelt man 100 Grm. des fein zerriebenen Schwefels mit 500 CC. Wasser, lässt absitzen und filtrirt.

a. 100 CC. der Flüssigkeit versetzt man mit etwas Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd und führt etwa sich ausscheidendes Chlorsilber zum Behufe der Wägung am besten in metallisches Silber über (Bd. I, S. 302 oben). Erscheint das Chlorsilber in Folge einer Beimischung von Schwefelsilber schwärzlich, so behandelt man es mit Ammoniak, filtrirt, säuert mit Salpetersäure an und führt das so gereinigte Chlorsilber in Silber über.

b. 100 CC. säuert man mit Salzsäure eben an und bestimmt etwa vorhandene Schwefelsäure mittelst Chlorbaryums (Bd. I, S. 391).

c. 100 CC. prüft man zunächst auf ihre Reaction, dann mittelst einiger Tropfen Jodamylum auf Anwesenheit von schwefliger oder unterschwefliger Säure. Eventuell lassen sich diese Säuren in weiteren 100 CC. des Filtrats mittelst titrirter Jodlösung auch quantitativ bestimmen (Bd. I, S. 388 u. 389).

4. Zur Bestimmung der nicht flüchtigen Substanzen (Bitumen, Salze) erhitzt man 10 bis 15 Grm. des Schwefels in einem Porzellantiegel auf dem Sandbade vorsichtig, bis fast aller Schwefel sich verflüchtigt hat (Entzündung des Schwefels ist zu vermeiden). Man bedeckt alsdann den Tiegel mit einem durchbohrten Deckel, leitet reines, trocknes Wasserstoffgas in den Tiegel und erhitzt weiter, bis aller Schwefel verflüchtigt ist. Der Rückstand — Kohle von organischen Substanzen und Salze — wird gewogen. Man erhitzt denselben alsdann vorsichtig bei Luftzutritt, wägt nach dem Erkalten, findet so die anorganischen Beimengungen und aus der Differenz die Kohle der organischen Substanzen. Eventuell sind die anorganischen Beimengungen weiter zu untersuchen (auf Gehalt an Eisenoxyd, Kalk, Magnesia, Natron etc.).

5. Zur Bestimmung etwa vorhandenen Selens kann man eine der folgenden Methoden anwenden.

a. Man erhitzt den sehr fein gepulverten Schwefel mit einem grossen Ueberschuss von Cyankaliumlösung längere Zeit, aber nur so stark, dass der Schwefel sich nicht zusammenballen kann, kocht zuletzt und filtrirt den ungelöst gebliebenen Schwefel ab. Die Flüssigkeit enthält Rhodankalium und — bei Anwesenheit von Selen — Selencyankalium. Man übersättigt sie mit Salzsäure und fällt dadurch das Selen, wobei jedoch zu bemerken, dass sich dasselbe aus verdünnten Lösungen sehr langsam und erst nach mehreren Tagen vollständig ausscheidet. Man sammelt es auf einem gewogenen Filterchen, trocknet es bei einer

100° nicht ganz erreichenden Temperatur und wägt [Oppenheim*), H. Rose**)].

b. Lässt die Beschaffenheit des Schwefels befürchten, dass das Selen durch das Erhitzen mit Cyankaliumlösung nicht vollständig gelöst wird, so schmilzt man den Schwefel mit der acht- bis zehnfachen Menge Cyankalium in einem Kolben mit langem Halse, in welchen man Wasserstoff einleitet und verfährt überhaupt nach Bd. I, S. 387. c.

c. Man mischt den Schwefel mit 3 Thln. Salpeter und 3 Thln. kohlensaurem Natron und trägt das Gemenge in kleinen Portionen in einen zum gelinden Glühen erhitzten Tiegel ein. Die Schmelze, welche allen Schwefel als schwefelsaures und alles Selen als selensaures Alkali enthält, erhitzt man mit Wasser, filtrirt, übersättigt mit Salzsäure, erhitzt damit längere Zeit, um die Selensäure in selenige Säure überzuführen und fällt schliesslich das Selen durch schweflige Säure (Bd. I, S. 387 oben).

B. Rauchende Schwefelsäure.

Die rauchende Schwefelsäure, welche in neuerer Zeit in der Farbenchemie und zu mancherlei anderen Zwecken vielfache Anwendung findet und mit viel höheren Gehalten an Anhydrid in den Handel kommt, als dies in früherer Zeit der Fall war, wird — weil der Gehalt an Anhydrid sehr wechselnd ist und weil nur dieser bezahlt wird — oft Gegenstand chemischer Untersuchung, und da diese einige Schwierigkeit bietet, erachte ich die folgende Anleitung dazu als nicht unnöthig.

1. Ist die rauchende Schwefelsäure, wie dies häufig der Fall, ganz oder theilweise erstarrt, so muss sie zunächst, um eine Durchschnittsprobe nehmen zu können, verflüssigt werden. Man bewerkstelligt dies am besten durch sehr vorsichtiges Erwärmen der die Säure enthaltenden Flasche auf einem Sandbade oder einer Eisenplatte (das Erwärmen in Wasser halte ich für weit gefährlicher). Während des Erwärmens darf der Stopfen nur lose auf der Flasche sitzen. — Ist die Säure verflüssigt und durch vorsichtiges Umschütteln gleichmässig gemischt, so bringt man mittelst einer Pipette Antheile derselben (etwa 25 Grm.) in zwei gewogene leichte, dünnwandige, mit weitem Halse versehene Wägegläschen, verschliesst diese sofort mit ihren hohlen und dadurch leichten Glasstopfen, welche gut eingeschliffen sein müssen, lässt, wenn erforderlich, abkühlen und wägt.

Man bringt nun, je nachdem man die Untersuchung einmal oder gleich doppelt ausführen will, eines der Wägegläschen oder jedes der beiden in ein grosses, etwa 1 Liter fassendes Becherglas, entfernt den Glasstopfen, legt diesen auch in das Becherglas, bringt mittelst einer grossen Pipette Wasser in das Becherglas, aber nicht zu viel, so dass

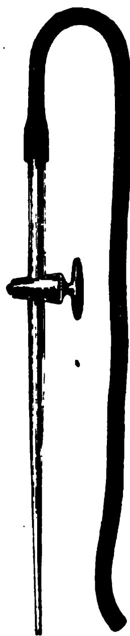
*) Journ. f. prakt. Chem. 71. 280.

**) Poggendorff's Ann. 113. 621, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 76.

das die Schwefelsäure enthaltende Wägegläschen noch fest steht, und so vorsichtig, dass kein Wasser zu der Schwefelsäure gelangt, bedeckt das Becherglas mit einer gut schliessenden, auf der Innenseite mit Wasser befeuchteten Glasplatte und lässt es mindestens 24 Stunden stehen, damit der Säure Zeit gegeben ist, Wasser anzuziehen. Wenn dieser Zweck erreicht ist, bringt man weiteres Wasser in das Becherglas und stürzt das Wägegläschen dann in der Art um, dass die Säure sogleich mit der ganzen Wassermenge in Berührung kommt, wobei das Becherglas gut bedeckt bleiben muss.

In Betreff der Art, wie die Auflösung in Wasser am besten zu bewirken, gehen übrigens die Ansichten sehr auseinander, zumal es oft erwünscht ist, die Auflösung rascher auszuführen, als dies bei dem angegebenen Verfahren möglich ist. — So empfiehlt Fr. Becker*) das Abwägen in einem 10 CC. fassenden Platintiegelchen mit gut schliessendem Deckel, welches man nach Lüftung des Deckels in ein etwa 100 CC. Wasser enthaltendes, gleich zu bedeckendes Becherglas gleiten lässt. — Cl. Winkler**) räth anhydridreiche Producte in Stöpselgläschen abzuwägen, welche genau gewogene und in Betreff ihrer Acidität genau bekannte Mengen concentrirter Schwefelsäure (10 bis 15 CC.) enthalten, und die Säure dann in Wasser ausfliessen zu lassen, oder aber sich der von ihm construirten, in Fig. 121 dargestellten Hahnröhre***) zu bedienen. — Der Hahn muss ohne Einfettung dicht schliessen und die Spitze gleichmässig ausgezogen sein. Man saugt mittelst einer geeigneten Saugvorrichtung den unteren Theil bis zur Hälfte oder zu zwei Dritteln voll, schliesst den Hahn, kehrt die Röhre mit der Spitze nach oben, reinigt sie aussen mit Papier, wägt in horizontaler Lage, stellt dann die Röhre mit der Spitze nach unten in Wasser oder — bei sehr anhydridreicher Säure — in eine Schicht krystallisirten, grob gestossenen, völlig neutralen schwefelsauren Natrons und lässt den Inhalt langsam auslaufen. Zuletzt spritzt man von oben einen Tropfen Wasser in die Hahnröhre, lässt kurze Zeit stehen und spült endlich die Röhre aus. — Diese Methode des Abwägens empfiehlt Lunge (a. a. O.) als die bequemste. In Ermangelung eines solchen Hahnrohres lässt derselbe das Abwägen in Kugelröhren von etwa 2 Cm Durchmesser vornehmen, die

Fig. 121.



*) Chemikerzeitung 4. 600, — Zeitschr. f. anal. Chem. 20. 302.

**) Chem. Industr. 1880, Nr. 6, — Zeitschr. f. anal. Chem. 20. 302.

***) Lunge, Taschenbuch für Soda- etc. Fabrikation, Berlin bei Jul. Springer, 1883, S. 120.

nach beiden Seiten in capillare Röhrchen auslaufen. Man saugt 3 bis 5 Grm. der Säure in die Kugelröhre, welche davon nicht ganz zur Hälfte gefüllt sein soll, schmilzt nach dem Reinigen eine der capillaren Enden zu, wägt in horizontaler Lage (am besten auf einem mit Einschnitten versehenen Platintiegelchen) und entleert alsdann den Inhalt in der beim Hahnrohr angegebenen Weise durch Abbrechen der Spitze.

Aehnlicher Glaskugeln bedienen sich auch Clar und Gaier*). Zum Abwägen von Anhydrid empfehlen dieselben 58 mm hohe, 17 mm weite Glasfläschchen mit hohem, eingeschliffenem, oben kugelförmig erweitertem Stöpsel, der an seiner Spitze eine kleine, durch ein Glasstöpfchen zu verschliessende Oeffnung hat. Das Innere des Stöpsels wird mit etwas befeuchteter Glaswolle angefüllt. Das beschickte, gewogene Fläschchen lässt man verkehrt in einen schräg gehaltenen Kolben von etwa 2 Liter Inhalt gleiten, welcher etwa 500 CC. Wasser von 50 bis 60° C. enthält. Nachdem durch die kleine Oeffnung des Stöpsels die Mischung stattgehabt hat, nach dem Erkalten und nach der Absorption der Dämpfe bringt man dann die Lösung auf 1 Liter.

Mag man nun eine oder die andere dieser Methoden angewandt haben, so hat man jetzt alle Schwefelsäure und — wenn schweflige Säure zugegen ist — einen Theil dieser letzteren in Lösung, der Rest der schwefligen Säure entweicht bei der eintretenden Erhitzung der Flüssigkeit. — Nehmen wir zuerst den einfachsten Fall, dass schweflige Säure nicht vorhanden ist. Man bringt die verdünnte Säure nach vollständiger Abkühlung in einen Messkolben, verdünnt bis zur Marke, mischt, titrirt aliquote Theile aufs Genaueste mit Normalnatronlauge (Bd. II, S. 259), berechnet aus der verbrauchten Lauge den ihr entsprechenden Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure (SO_3) in der ganzen Flüssigkeit, zieht den so gefundenen Werth ab von der angewandten rauchenden Säure, findet als Differenz das vorhandene Hydratwasser und aus diesem das Monohydrat. Zieht man endlich dessen Gewicht ab vom Gewichte der rauchenden Säure, so erhält man das darin als solches vorhandene Schwefelsäure-Anhydrid.

Nehmen wir jetzt, um den Einfluss vorhandener schwefliger Säure zu zeigen, an:

a. Dieselbe bleibe vollständig in der sauren Flüssigkeit, so berechnet sich aus der verbrauchten Natronlauge eine Menge wasserfreier Schwefelsäure, welche der Summe der Schwefelsäure und der schwefligen Säure entspricht. Man findet somit beim Abziehen dieser Summe von der verwandten rauchenden Säure eine zu kleine Zahl für Hydratwasser und somit auch für Monohydrat und in Folge dessen eine zu hohe für Anhydrid.

Nehmen wir dagegen an:

b. Die schweflige Säure entweiche vollständig aus der sauren Lö-

*) Chem. Industr. 4. 251, — Zeitschr. f. anal. Chem. 21. 441.

sung, so finden wir statt des Hydratwassers die Summe desselben und der schwefligen Säure. Das Monohydrat berechnet sich somit zu hoch und das Anhydrid zu niedrig.

Da nun in Wirklichkeit bei der Ausführung der Bestimmung nach einer der oben angegebenen Methoden ein Theil der schwefligen Säure entweicht, ein anderer zurückbleibt, so erhält man ein zwischen *a* (zu hoch) und *b* (zu niedrig) liegendes, d. h. ein annähernd richtiges Resultat, und da die Bestimmung der schwefligen Säure meist als zu zeitraubend erachtet wird, so begnügt man sich in der Regel mit dem so zu erhaltenden Werth.

Wird grössere Genauigkeit verlangt, so muss in der sauren Flüssigkeit nicht bloss die Acidität, sondern in einer besonderen Menge auch die schweflige Säure bestimmt werden, was nach Bd. I, S. 388 mit Jodlösung oder auch mittelst einer auf Eisen gestellten Lösung von übermangansaurem Kali geschehen kann [Winkler*)]. Da man mit stark verdünnten Flüssigkeiten arbeitet, so empfiehlt es sich, die zur Färbung gleicher Mengen angesäuerten Wassers durch Jodamylum oder übermangansaures Kali erforderlichen Antheile der Titrirflüssigkeiten von den verbrauchten in Abzug zu bringen.

Die Rechnung gestaltet sich alsdann so:

Nachdem man die Acidität der sauren Lösung und deren Gehalt an schwefliger Säure ermittelt hat, berechnet man letztere auf wasserfreie Schwefelsäure und zieht diese von der der verbrauchten Natronlauge entsprechenden ab. Subtrahirt man dann die Summe der so erhaltenen wasserfreien Schwefelsäure und der schwefligen Säure von der abgewogenen rauchenden Schwefelsäure, so erfährt man das darin enthaltene Hydratwasser und aus diesem das Monohydrat. Zieht man endlich dieses sammt der schwefligen Säure ab von der angewandten rauchenden Säure, so bleibt als Rest deren Gehalt an Schwefelsäure-Anhydrid.

Aber auch dieses Verfahren kann nur dann ein absolut genaues Resultat geben, wenn man die Auflösung der rauchenden Säure so vorsichtig und unter Ausschluss atmosphärischer Luft vornimmt, dass man alle in der rauchenden Schwefelsäure vorhandene schweflige Säure auch wirklich in die saure Lösung überführt.

26. Stickstoffverbindungen.

§. 271.

A. Nitrose.

Mit dem Namen Nitrose bezeichnet man die bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure am Fusse des Gay-Lussac-Thurmes aus-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 20. 304.

tretende Säure. Sie stellt im Wesentlichen eine Auflösung von den sogenannten Krystallen der Bleikammern, der Nitrosulfonsäure oder Nitrosyl-Schwefelsäure, in Schwefelsäure von etwa 76 Proc. Monohydrat dar, kann aber auch als eine Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure von der genannten Concentration aufgefasst werden. Salpetersäure enthält nach Lunge*) normale Nitrose nicht. Da der Gehalt an salpetriger Säure zwischen 1 und 2,5 Gewichtsprocenten schwankt und die Kenntniss des Gehaltes für den Kammerbetrieb von grosser Wichtigkeit ist, wird die Nitrose oft Gegenstand chemischer Untersuchung.

Zur Bestimmung ihres Gehaltes an salpetriger Säure eignet sich nun namentlich eine der folgenden Methoden.

1. Die Feldhaus'sche Methode (vergl. Bd. I, S. 390), modificirt von Lunge**).

Man bedarf zu ihrer Ausführung einer Auflösung von übermangansaurem Kali, welche genau 15,813 Grm. des festen Salzes im Liter enthält. 1 CC. einer solchen vermag 0,004 Grm. Sauerstoff abzugeben und somit 0,0095 Grm. salpetrige Säure in Salpetersäure überzuführen.

Zur Ausführung der Bestimmung erwärmt man 100 CC. Wasser auf 40 bis höchstens 45° C., bringt 20 CC. der Auflösung des übermangansauren Kalis hinzu und lässt dann aus einer mit Glashahn versehenen Bürette die zu prüfende Nitrose ganz allmählich unter stetem Umrühren oder häufigem Schütteln zufliessen, bis die Flüssigkeit eben entfärbt ist. Da 20 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis 0,190 Grm. salpetriger Säure entsprechen, so enthält die zur Entfärbung verbrauchte Menge der Nitrose 0,190 Grm. — Bei sehr starken Nitrosen verwendet man besser 40 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis, welche mit 200 CC. Wasser verdünnt sind.

Man erkennt, dass die Methode nur dann brauchbare Resultate liefern kann, wenn andere übermangansaures Kali reducirende Substanzen (arsenige Säure, schweflige Säure) nicht oder nur in Spuren zugegen sind, sowie dass die Lunge'sche Modification darin besteht, dass die Nitrose zu der Lösung des übermangansauren Kalis gesetzt wird, bis Entfärbung eintritt, während Feldhaus das übermangansaure Kali zu der sehr verdünnten Lösung der salpetrigen Säure setzen lässt.

2. Die Methode von Walter Crum, welche von John Watts weiter ausgebildet und von Davis empfohlen wurde, und deren Ausführung durch den von Lunge***) construirten Nitrometer sehr bequem geworden ist. Das Verfahren beruht darauf, dass in Schwefelsäure gelöste

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 10. 1078.

**) Daselbst 10. 1075, — Lunge, Taschenbuch für die Sodafabrikation etc., Berlin bei Jul. Springer, 1883, S. 114.

***) Dessen Handbuch der Sodaindustrie Bd. I, S. 59 u. Bd. II, S. 932, — dessen Taschenbuch für die Sodafabrikation etc. S. 116, — Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 11. 438, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 207.

Säuren des Stickstoffs einwirkend auf metallisches Quecksilber zu Stickoxyd reducirt werden, dessen Messung die Ermittelung jener ermöglicht. Es ergibt sich daraus, dass die Methode den Gehalt an salpetriger Säure nur dann richtig finden lässt, wenn neben dieser keine andere Sauerstoffverbindung des Stickstoffs vorhanden ist, und dass man bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetriger Säure und Salpetersäure den Stickstoff beider als Stickoxyd erhält.

Den Lunge'schen Nitrometer in seiner neuesten Gestalt zeigt Fig. 122.

Das cylindrische Messrohr *a* fasst über 50 CC. und ist in $^1/_{10}$ CC. getheilt. Der Schlüssel des an demselben befindlichen Glashahns hat zwei Bohrungen, eine gerade, durch welche der Trichter mit dem Messrohre communicirt, und eine andere, gekrümmte, durch welche man den Inhalt des Trichters in der Richtung der Axe des Hahnschlüssels seitlich ablaufen lassen kann. Der letztere kann aber auch so gedreht werden, dass der Trichter mit keiner der beiden Bohrungen communicirt. Den Hahnschlüssel befestigt man, um sein Herausfallen sicher zu verhindern, mit feinem Kupferdraht an der Einschnürung des Trichters und reibt ihn, um luftdichten Schluss zu bewirken, mit etwas Vaselin ein, doch so, dass dasselbe nicht in die Bohrung gelangt. — Die Röhre *b* ist ein starkes Glasrohr von annähernd gleichem Durchmesser und Inhalt wie *a*. Beide Röhren sind durch einen dickwandigen Kautschukschlauch verbunden. Alles Weitere ergibt sich aus der Zeichnung.

Fig. 122.



Beim Arbeiten mit dem Apparat stellt man die Röhre *b* so, dass ihr unteres Ende etwas höher als der Hahn von *a* steht, und giesst bei offenem Hahne Quecksilber durch *b* ein, bis es eben in den Trichter

von *a* eingedrungen ist. Man schliesst dann den Hahn, lässt das im Trichter stehende Quecksilber durch die seitliche Bohrung des Hahns abfliessen, stellt *b* tiefer, bringt die mit einer ganz feinen Pipette abgemessene Menge der Nitrose — bei schwächeren Nitrosen 2 bis 5, bei sehr starken nur 0,5 CC. — in den Trichter, lässt sie durch vorsichtiges Oeffnen des Hahns in der Weise in die Röhre *a* einfliessen, dass Luft nicht mitgerissen wird und spült den Trichter in gleicher Weise zwei Mal, das erste Mal mit 2 bis 3, das zweite Mal mit 1 bis 2 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure nach. Es ist nicht räthlich, im Ganzen mehr als 8 bis 10 CC. Säure in dem Apparat zu haben; besser ist es, wenn man mit weniger arbeitet. Die Menge des zu erhaltenden Stickoxydes darf 50 CC. auf keinen Fall übersteigen, auch muss der leere Raum im Rohre *a* unterhalb der Theilung so gross sein, dass auch dann keine Säure in den Kautschukschlauch eintritt, wenn selbst 50 CC. Stickoxyd entwickelt werden. Jedenfalls muss, wenn die Reaction gelingen soll, ein Ueberschuss von starker Schwefelsäure vorhanden sein, auch muss man, wenn die zu analysirende Säure an Stickstoffsäuren reich ist, zum Nachspülen ziemlich viel — also etwa 5 CC. — concentrirte Schwefelsäure verwenden, weil sonst die nicht zu vermeidende, aber für gewöhnlich unschädliche Ausscheidung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul die Messröhre zu stark verunreinigt.

Man nimmt nun das Rohr *a* durch Oeffnen der Federklammer heraus und schüttelt es gut durch. Die Gasentwickelung beginnt sofort, unter violetter Färbung der Säure. (Bei Schwefelsäure, welche nicht wie die Nitrose salpetrige Säure, sondern Salpetersäure enthält, beginnt die Gasentwickelung erst nach einigem Schütteln.) Die Entwickelung wird beschleunigt, wenn man das Rohr einige Mal fast horizontal neigt und dann schnell senkrecht stellt, so dass das Quecksilber durch die Säure hindurchfällt. Ist einmal ein Gasraum vorhanden, so geht das Schütteln leicht vor sich. Nach ein bis zwei Minuten (fünf Minuten sind sehr selten nöthig) ist die Reaction beendigt. Man wartet jetzt, bis sich die Säure geklärt und abgekühlt hat und bis der Schaum verschwunden ist, was in der Regel nicht viel Zeit in Anspruch nimmt, stellt durch Verschieben von *b* das Quecksilber in diesem Rohre so, dass es um so viel höher als dasjenige in *a* ist, als der Schwefelsäure entspricht (für 7 Mm Säurehöhe 1 Mm Quecksilberhöhe), liest das Volumen des Stickoxyds ab, reducirt es auf 0° und 760 Mm Druck und berechnet daraus den Gehalt an salpetriger Säure (oder, bei Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeiten, an Salpetersäure), indem man für jeden Cubikcentimeter bei 0° und 760 Mm gemessenen Stickoxyds 1,701 Mg NO_3 (oder 2,417 Mg NO_5) in Rechnung bringt *).

*) Lunge hat für den Gebrauch des Nitrometers besondere Tabellen berechnet, sowohl solche zur Reduction eines Gasvolums auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, wie eine solche zur Berechnung des auf 0° und 760 Mm Druck reducirten

Nach Beendigung der Ablesung controlirt man zunächst, ob man die Säureschicht im Messrohre durch eine gerade hinreichende höhere Quecksilbersäule im Seitenrohre compensirt hat, indem man den Hahn öffnet. Steigt das Niveau der Säure, so hat man zu viel Druck gehabt, hätte also ein grösseres Volum Stickoxyd ablesen sollen, fällt sie, so war der Druck zu gering und somit das abgelesene Volum zu gross. Wenn man also z. B. 15,3 CC. abgelesen hat und die Säure nach Oeffnung des Hahns auf 15,2 CC. steigt, so gibt 15,3 + 0,1 = 15,4 das richtige Volum. — Man hebt jetzt das Rohr *b* und treibt dadurch erst das Stickoxyd aus und dann die durch schwefelsaures Quecksilberoxydul getrübte Säure in den Trichter. Wenn das Quecksilber in diesen eben eingetreten ist, schliesst man den Hahn, lässt die Säure durch die axiale Bohrung des Hahnschlüssels in ein untergestelltes Gefäss ablaufen, nimmt den letzten Rest mit Fliesspapier weg, dreht dann den Hahn so, dass der Trichter weder mit dem Rohre *a* noch mit der axialen Ausflussöffnung communicirt und ist nunmehr zu einer neuen Analyse gerüstet. — Durch einen Gehalt der zu prüfenden Säure an arseniger Säure, organischer Materie etc. wird die Genauigkeit der Resultate nicht beeinträchtigt. Enthält sie merkliche Mengen von schwefliger Säure, so setzt man der Säure im Trichter des Nitrometers etwas gepulvertes übermangansaures Kali zu.

B. Kammer-Schwefelsäure etc.

Unter dieser Ueberschrift bespreche ich die bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure auftretenden Producte, welche salpetrige Säure und Salpetersäure enthalten, wie dies z. B. bei der Kammer-Schwefelsäure der Fall. Flüssigkeiten, welche etwa Untersalpetersäure enthalten, können immer auch als solche betrachtet werden, welche auf 1 Aeq. salpetrige Säure 1 Aeq. Salpetersäure enthalten.

Die Bestimmung der Stickstoffsäuren in salpetrige Säure neben Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure erfordert immer zwei gesonderte Analysen, von denen die eine den Gehalt an salpetriger Säure, die andere die Summe beider Säuren, ausgedrückt als salpetrige Säure oder als Salpetersäure, festzustellen hat.

1. Ermittelung der salpetrigen Säure.

Man nimmt dieselbe einfach nach der in §. 271. A. 1. besprochenen Methode vor. — Enthält die Säure andere Uebermangansäure reducirende

---

Stickoxyds auf Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, vergl. Dingler's polyt. Journ. 231. 522 und Lunge's Handbuch der Sodaindustrie Bd. II, S. 922 bis 932.

Substanzen (arsenige Säure, schweflige Säure), so ist die Bestimmung natürlich nur dann genau, wenn man diese gesondert ermittelt und dafür entsprechende Correctionen anbringt. Dieser Umstand macht sich natürlich nicht nur bei der Bestimmung der salpetrigen Säure mit übermangansaurem Kali, sondern in gleichem Maasse bei allen auf Ueberführung der salpetrigen Säure in Salpetersäure beruhenden Methoden [Chromsäure-Methode, Chlorkalk-Methode *)] geltend.

2. Ermittelung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure.

Dieselbe geschieht am einfachsten nach der in §. 271. A. 2. angegebenen Methode mit Hülfe des Lunge'schen Nitrometers. Sie kann auch ausgeführt werden nach fast allen in §. 149 empfohlenen Methoden, namentlich aber nach §. 149. d. *α.* oder *β.* (Bd. I, S. 519 u. 520) oder nach §. 149. *e.* (Bd. I, S. 525). Die in §. 149. *d. α.* beschriebene Pelouze'sche Methode führt Lunge**) statt mit Eisenchlorür mit schwefelsaurem Eisenoxydul aus und zwar in folgender Weise.

Man verwendet als Eisenlösung eine solche, welche im Liter 100 Grm. reinen Eisenvitriol und 50 Grm. reine concentrirte Schwefelsäure enthält, und zum Titriren eine 15,813 Grm. übermangansaures Kali im Liter enthaltende Lösung, deren Gehalt nach Bd. I, S. 275 *a a.* zu controliren ist. Man beginnt damit festzustellen, wieviel der Lösung des übermangansauren Kalis zur Oxydation von 25 CC. der Eisenvitriollösung erforderlich ist, bringt dann 25 CC. der letzteren in eine mit Glasrohr und Bunsen'schem Kautschukventil ***) versehene Kochflasche (Fig. 123), fügt die in §. 271 B. 1. bei der Bestimmung der salpetrigen Säure erhaltene Lösung (welche jetzt allen an Sauerstoff gebundenen Stickstoff als Salpetersäure enthält) sammt einer weiteren

Fig. 123.



*) Vergl. Lunge, Handbuch der Soda-Industrie Bd. I, S. 58 u. 59.

**) Handbuch der Soda-Industrie, Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, Bd. I, S. 49 bis 51.

***) Ein solches wird einfach aus einem Stück dickwandigen Kautschukschlauchs hergestellt; derselbe wird oben durch ein Stück Glasstab geschlossen und erhält seitlich einen Längsschnitt. Letzteren bringt man an, indem man die Kautschukröhre über den Zeigefinger der linken Hand umbiegt und mit einem scharfen, mit Wasser benetzten Rasirmesser einen Schnitt von 10 bis 15 Mm. Länge in die vordere Wand macht, vergl. auch Krönig (Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 95).

nicht zu geringen Menge reiner Schwefelsäure zu, dann 1 bis 2 Grm. doppelt-kohlensaures Natron, um durch die entweichende Kohlensäure die Luft auszutreiben. Nach raschem Aufsetzen des das Kautschukventil tragenden Stopfens erhitzt man zum Kochen und setzt dies längere Zeit (oft bis zu einer Stunde) fort, bis alles Stickoxyd entwichen und die Flüssigkeit in Folge dessen ganz hell geworden ist. Man kühlt nunmehr ab, verdünnt und titrirt wiederum mit der Lösung des übermangansauren Kalis. Aus der Differenz der jetzt und der früher gebrauchten Menge berechnet man die Salpetersäure (1 CC. der Lösung des übermangansauren Kalis von obiger Stärke entspricht 0,009 Grm. NO_5).

Was die Berechnung betrifft, so ist Folgendes zu erwägen: Hat man beide Stickstoffsäuren als Salpetersäure bestimmt, wie dies bei der eben beschriebenen Lunge'schen Modification der Pelouze'schen Methode oder bei einer der Methoden der Fall, bei denen der Stickstoff der Stickstoffsäuren in Ammoniak oder in Stickoxydgas übergeführt und aus diesen die Salpetersäure berechnet wird, so erhöht man die nach 1. gefundene salpetrige Säure im Verhältniss 38 : 54, das heisst, man berechnet sie auf Salpetersäure, zieht deren Gewicht von der im Ganzen gefundenen Salpetersäure ab und erfährt dann als Differenz die als solche vorhandene Salpetersäure, — hat man aber eine der auf Oxydation des Eisens beruhenden Methoden mit einer besonderen Probe der unveränderten Säure ausgeführt, so rechnet man am einfachsten so, als ob die Oxydation durch salpetrige Säure erfolgt wäre, das heisst, man bringt für 56 Eisen, welche aus Chlorür in Chlorid, oder aus Oxydul in Oxyd übergeführt worden sind, 38 salpetrige Säure in Rechnung, bringt von der so erhaltenen salpetrigen Säure die in 1. gefundene in Abzug und erniedrigt, um den Gehalt an Salpetersäure zu finden, die Differenz im Verhältniss 114 : 54, das heisst im Verhältniss 3 Aeq. : 1 Aeq., denn 3 Aeq. salpetrige Säure geben so viel oxydirenden Sauerstoff ab, als 1 Aeq. Salpetersäure.

27. Kohlenstoffverbindungen.

§. 272.

Unter dieser Ueberschrift bespreche ich im Folgenden die Analyse des Graphits sowie die der Steinkohlen und ihrer Cokes.

A. Graphit.

Der natürliche Graphit, welcher zu mancherlei Verwendungen, insbesondere zur Darstellung der Graphittiegel und der Bleistifte, dient, kommt in sehr verschiedenen Graden der Reinheit vor und wird daher

nicht selten Gegenstand chemischer Analyse. Diese allein gibt aber über den Werth der Graphitsorten nicht Aufschluss, da der in denselben enthaltene Kohlenstoff je nach dem Grade seiner Feinheit zur Bleistiftfabrikation mehr oder weniger geeignet ist und auch — was bei der Tiegelfabrikation in Betracht kommt — einen sehr verschiedenen Grad von Verbrennlichkeit zeigt. Es müssen daher auf die Art der Verwendung hinzielende praktische Versuche die chemische Analyse ergänzen.

I. Methode zur vollständigen genauen Analyse.

1. Zur Bestimmung der Feuchtigkeit trocknet man eine Probe bei etwa 150° C. — Nimmt man das Trocknen in einer Kugelröhre vor (Bd. I, S. 60), so kann man in derselben Substanzmenge dann auch die Bestimmung des (etwa in Thon) vorhandenen chemisch gebundenen Wassers vornehmen. Man erhitzt zu dem Ende den Inhalt der Kugelröhre im Strome trockner Luft zum gelinden Glühen und fängt das Wasser in einem Chlorcalciumrohr auf (Bd. I, S. 71).

2. Der im Graphit enthaltene Kohlenstoff wird am sichersten (weil die Methode bei allen Graphitsorten anwendbar ist) mittelst Chromsäure und Schwefelsäure zu Kohlensäure oxydirt und diese in gewogenen Natronkalkröhren aufgefangen. Die Operation wird in einem der Apparate ausgeführt, welche Bd. II, S. 420 bis 424 angegeben sind, und ganz nach der S. 422 angegebenen Methode, das heisst unter Verwendung einer Schwefelsäure, welche aus 2 Gewthln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Gewthl. Wasser gemischt ist, und eines Ueberschusses von Chromsäure, etwa auf 0,25 bis 0,5 Grm. Graphit 5 bis 10 Grm. Chromsäure.

Bei vielen Graphitsorten lässt sich auch der Kohlenstoff durch Erhitzen im Sauerstoffstrom nach Art der gewöhnlichen Elementaranalyse (Bd. II, S. 33 ff.) bestimmen. Bevor man aber diese Methode mit Sicherheit anwenden kann, muss man sich durch einen Vorversuch Gewissheit verschaffen, ob der Kohlenstoff des betreffenden Graphits unter den bei der Elementaranalyse einzuhaltenden Verhältnissen auch vollständig verbrennt. Enthält ein Graphit kohlensaure Salze, z. B. kohlensauren Kalk, so muss deren Kohlensäure bestimmt und von der bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure oder beim Verbrennen erhaltenen in Abzug gebracht werden, ehe man aus der Kohlensäure den Kohlenstoff des Graphits berechnet.

3. Die Gesammtmenge der mineralischen Bestandtheile eines Graphits ergibt sich indirect, wenn man den Kohlenstoff, die Feuchtigkeit und das chemisch gebundene Wasser, ausgedrückt in Procenten, von 100 abzieht. Soll dieselbe direct bestimmt werden, so genügt es bei vielen Graphiten, eine kleine Menge der fein zerriebenen Substanz, etwa 0,5 Grm., in einem Platintiegel bei Luftzutritt sehr andauernd der

stärksten Hitze einer Bunsen'schen oder Maste'schen Gaslampe auszusetzen, vergl. Bd. I, S. 109 (Fig. 77). F. Stolba*) empfiehlt einen Platintiegel, welcher mit einem durchbohrten übergreifenden Deckel versehen ist. Die runde Oeffnung in der Mitte des Deckels hat einen Durchmesser von 5 Mm. — Der Tiegel wird geneigt gestellt und so mit dem Deckel bedeckt, dass seine Oeffnung etwa zu $^1/_4$ unbedeckt bleibt. — Die Verbrennung des Kohlenstoffs wird beschleunigt, wenn man die Oberfläche des Graphits von Zeit zu Zeit durch Drehen des Tiegels oder durch Umrühren mit einem Platindraht erneuert. Da die Operation 3 bis 4 Stunden in Anspruch nimmt und das Gewicht des Platintiegels sich während eines so lange fortgesetzten Glühens etwas ändern kann, so muss der Tiegel schliesslich nochmals gewogen werden. — Steht eine Muffel zu Gebote, so kann das Verbrennen des Graphits auch in einer flachen Platinschale vorgenommen werden, welche in die zum Rothglühen zu erhitzende Muffel geschoben ist. Diese Methode, welche das Einäschern grösserer Graphitmengen gestattet, empfiehlt sich namentlich, wenn die Asche einer weiteren Analyse unterworfen werden soll.

Enthält der Graphit kohlensauren Kalk, so entweicht natürlich während des Glühens die Kohlensäure; um sie zu ersetzen, muss man die Asche wiederholt mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon befeuchten, eintrocknen und gelinde glühen. — Vollkommene Uebereinstimmung des für die Mineralbestandtheile gefundenen directen Werthes mit dem indirect ermittelten ist aber auch nach dem Behandeln mit kohlensaurem Ammon nicht immer zu erwarten, z. B. dann nicht, wenn der Graphit Schwefeleisen oder Eisenoxydhydrat enthalten hat. Auf diesen Umstand hat namentlich J. Stingl**) unter Beifügung von Belegen aufmerksam gemacht.

Versuche, die Verbrennung des Graphits im Platintiegel unter Zuleitung von Sauerstoff zu bewirken, gaben Stolba (a. a. O.) keine günstigen Resultate, weil Mineralstoffe mit dem Gasstrome fortgerissen wurden, auch durch Schmelzung Kügelchen entstanden, welche Graphit einhüllten. — Zur Controle, ob Graphitasche keine Kohle mehr enthält, kann man einen abgewogenen Theil der fein zerriebenen Asche mit reinem Quecksilberoxyd mischen, unter einem guten Dunstabzuge glühen und wieder wägen. Kohlenfreie Asche darf dabei keinen Gewichtsverlust erleiden. — Die sicherste Prüfung aber, ob die Asche frei von Kohlenstoff ist, besteht darin, dass man eine Probe der kohlensäurefreien Asche nach 2. mit Chromsäure und Schwefelsäure behandelt und beobachtet, ob dabei Kohlensäure erhalten wird oder nicht.

4. Zur Bestimmung der mineralischen Bestandtheile im einzelnen kann man — was die Bestimmung der Kieselsäure, der Thon-

*) Dingler's polyt. Journ. 198. 213, — Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 369.
**) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 6. 391, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 397.

erde, des Eisens etc. betrifft — die in 3. erhaltene Asche verwenden und diese nach dem für Silicate angegebenen Verfahren (Bd. I, S. 459 b.) behandeln. — Man kann aber auch den Graphit geradezu einer aufschliessenden Behandlung unterwerfen. Wittstein*) empfiehlt hierzu folgendes Verfahren: Man mengt etwa 1 Grm. des fein gepulverten Graphits mit etwa 3 Grm. kohlensaurem Natronkali in einem Platintiegel, legt auf die Oberfläche des Pulvers etwa 1 Grm. Kalihydrat und erhitzt langsam zum Glühen. Die beim Schmelzen entstehende Kruste ist von Zeit zu Zeit mit einem starken Platindraht hinunter zu stossen. Nach halbstündigem Schmelzen lässt man erkalten, weicht die Masse mit Wasser auf, erhitzt $^1/_4$ Stunde lang zum Kochen, filtrirt und wäscht aus. Den Filterinhalt behandelt man sammt der Filterasche mit Salzsäure von 1,12 specif. Gew., fügt nach etwa einstündiger Digestion Wasser zu, filtrirt von dem ungelöst bleibenden Kohlenstoff ab, vereinigt die so erhaltene salzsaure Lösung mit der erst erhaltenen alkalischen Flüssigkeit, setzt Salzsäure zu bis zum Vorwalten, verdampft im Wasserbade zur Trockne, scheidet die Kieselsäure ab und bestimmt in der davon abfiltrirten salzsauren Lösung die Basen (Bd. I, S. 457 u. 458). — Der Sicherheit wegen verbrennt man den abfiltrirten Kohlenstoff, um zu constatiren, dass er keine mineralischen Beimengungen mehr enthält. Eine Wägung des bei diesem Verfahren erhaltenen Kohlenstoffs hat keinen Zweck, da derselbe nicht die ganze Masse des vorhandenen Kohlenstoffs, sondern nur einen Theil desselben, etwa $^4/_5$, repräsentirt.

5. Enthalten Graphite kohlensaure Salze, so bestimmt man in einer besonderen, etwas grösseren Probe die Kohlensäure nach Bd. I, S. 449.

6. Sind Schwefelmetalle (Schwefelkies, Kupferkies) vorhanden, so behandelt man zur Bestimmung des Schwefels eine Probe nach Bd. II, S. 459. 1 oder 2. Es darf bei Anwendung der Methode 1. nicht befremden, wenn der Kohlenstoff des Graphits theilweise oder ganz unoxydirt bleibt, denn manche Graphitsorten werden von schmelzendem Salpeter nicht angegriffen [Rammelsberg**)].

II. Methoden zur alleinigen Bestimmung des Kohlenstoffs.

Von den in Vorschlag gebrachten Methoden zur raschen Bestimmung des Kohlenstoffs in Graphiten soll hier nur die von Gintl***) angegebene mitgetheilt werden. Man bedarf dazu einer 10 bis 12 Cm. langen, etwa 1 Cm. weiten, auf der einen Seite zugeschmolzenen und zweckmässig zu einer mässigen Kugel aufgeblasenen, dickwandigen Röhre von schwer schmelzbarem Glase. Man bringt in dieselbe 0,05 bis 0,10 Grm des bei

*) Dingler's polyt. Journ. 216. 45, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 395.

**) Dessen Handbuch der Mineralchemie, 2. Aufl. Leipzig, bei W. Engelmann, II, 2.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 425.

150 bis 180° C. getrockneten Graphits, fügt 1,5 bis 3,0 Grm. vorher geglühten, reinen, pulverförmigen Bleioxyds hinzu, wägt, mischt vorsichtig das Bleioxyd mit dem Graphit mittelst eines Mischdrahtes und erhitzt nun den Theil des Röhrchens, in welchem sich die Mischung befindet, anfangs über der Bunsen'schen, dann über der Gebläselampe, bis der Inhalt völlig geschmolzen und kein Schäumen mehr wahrnehmbar ist. Nach Gintl ist die Operation in etwa 10 Minuten beendigt. Man lässt erkalten, wägt und berechnet aus dem Gewichtsverlust — der entwichenen Kohlensäure — den Kohlenstoff. Natürlich sind die Resultate dieser Methode nur dann brauchbar, wenn der Graphit kein chemisch gebundenes, bei 150 bis 180° C. noch nicht entweichendes Wasser und keine kohlensauren Salze enthält, und wenn durch das Schmelzen mit Bleioxyd aller Kohlenstoff oxydirt wird.

Die Gintl'sche Methode ist eine Umgestaltung des von Schwarz*) angegebenen Verfahrens, bei welchem das beim Schmelzen von Graphit mit überschüssiger Bleiglätte ausgeschiedene Blei gewogen wird (also der Berthier'schen Methode zur Bestimmung des Heizwerthes der Brennmaterialien, angewandt auf Graphit). Gintl (a. a. O. S. 423) erhielt bei Anwendung dieser Methode keine günstigen Resultate.

In Betreff der pyrometrischen Werthbestimmung der reinen, sowie der mit Thon und Kieselsäure gemengten Graphite vergleiche die betreffende Abhandlung von C. Bischof**).

B. Steinkohle und Steinkohlen-Cokes.

Die Steinkohle, als einer der wichtigsten Factoren der Industrie, wird, da sie von sehr verschiedener Beschaffenheit vorkommt, und da ihr Werth und ihre Verwendbarkeit sich an äusseren Merkmalen nicht genügend erkennen lässt, im unveränderten wie im vercoketen Zustande oft Gegenstand chemischer Analyse. Wenn aber solche Untersuchungen Werth haben sollen, so gilt es vor Allem Proben zu gewinnen, welche den mittleren Durchschnitt der zu untersuchenden Kohlen oder Cokes auch wirklich darstellen. Hierzu ist erforderlich, dass eine relativ grosse Menge gröblich zerkleinert und gleichmässig gemischt wird. Indem man einen Theil weiter zerkleinert, gelangt man zu aus etwa bohnengrossen oder — bei Cokes — haselnussgrossen Stückchen bestehenden Proben, welche in Stöpselgläsern aufzubewahren sind.

*) Breslauer Gewerbeblatt 1863, Nr. 18, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 215.
**) Dingler's polyt. Journ. 204. S. 139.

1. **Wasserbestimmung.** Die Steinkohlen geben bei erhöhter Temperatur erst Wasser, später auch andere flüchtige Bestandtheile ab; viele haben auch die Neigung, in höherer Temperatur Sauerstoff aufzunehmen. Da nun die getrocknete Steinkohle ausserdem Neigung hat, aus der Atmosphäre wieder Feuchtigkeit aufzunehmen, so ist die genaue Bestimmung des Wassergehaltes eine nicht ganz leichte Aufgabe. — In der Regel begnügt man sich damit, die Wasserbestimmung vorzunehmen, indem man den Gewichtsverlust der Steinkohle beim Trocknen bestimmt, obgleich Britton*) darauf aufmerksam gemacht hat, dass auf diesem Wege aus den oben angegebenen Gründen und weil das in den Steinkohlen enthaltene Wasser verschieden fest gebunden sei, nur zweifelhafte Resultate erlangt werden können.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Steinkohlen aus dem Gewichtsverluste eignen sich die Bd. II, S. 510 beschriebenen und in Fig. 120 abgebildeten Blechkästchen, von denen man einige mit der auf ihren Wassergehalt zu prüfenden Kohle, welche bis zu Bohnengrösse zerkleinert ist, etwa zur Hälfte füllt. Die Kästchen werden dann zusammen gewogen und in dem Bd. II, S. 510 beschriebenen Wasserbade, also bei 100° C., getrocknet. Man wägt von Stunde zu Stunde, bis eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr erfolgt.

Die Temperatur von 100° C. ist die, welche Muck**) für die geeignetste hält, während Lunge***) 105° C. und Hinrichs†) 115° C. empfiehlt.

Will man den Wassergehalt der Kohlen direct bestimmen, so muss man über die in einer Glasröhre im Luftbade erhitzte Steinkohle einen Strom trockner Luft leiten und diesen durch eine gewogene Chlorcalciumröhre austreten lassen. Der Wassergehalt ergibt sich dann aus der Gewichtszunahme der letzteren. Man kann in dem Falle die Temperatur erheblich über 100° C. steigern, doch darf man nie so weit gehen, dass andere als gasförmig bleibende Zersetzungsproducte der Kohle entweichen.

Der Wassergehalt der Cokes kann mit Sicherheit aus dem Gewichtsverlust beim Trocknen bestimmt werden. Muck (a. a. O.) empfiehlt das Trocknen bei einer Temperatur vorzunehmen, welche bis 200° C. steigen kann, Lunge (a. a. O.) schreibt 110° C. vor. — Eine Gefahr, dass beim Trocknen mit dem Wasser flüchtige Zersetzungsproducte entweichen könnten, liegt natürlich bei Cokes nicht vor.

2. **Bestimmung der Asche.** Die Bestimmung der mineralischen Bestandtheile der Steinkohlen und Cokes ist eine Operation, welche be-

*) Engineering and Mining Journ. 22. Nr. 7, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 501.

**) Chem.-Techn. Anal. von Post, Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1881. S. 16.

***) Dessen Taschenbuch für die Soda- etc. Fabrikation. Berlin, bei J. Springer, S. 82.

†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 133.

sonders häufig vorgenommen wird. Bevor ich die besten Methoden der Einäscherung beschreibe, unterlasse ich nicht darauf aufmerksam zu machen, dass die Ausbeute an Asche bei einem und demselben Kohlenpulver eine etwas verschiedene sein kann, weil sich die vorhandenen mineralischen Bestandtheile je nach dem Grade und der Dauer der Erhitzung und Luftzuführung in der Asche in abweichenden Verbindungszuständen befinden können. Es kann dies namentlich bei an Schwefel reichen Kohlen ins Gewicht fallen, bei denen kohlensaurer Kalk in schwefelsauren Kalk, Schwefeleisen mehr oder weniger vollständig in Eisenoxyd übergeht etc. — Nach Muck*) betragen jedoch die aus solchen Ursachen entstehenden Differenzen nicht über 0,1 bis 0,2 Proc.

Beim Einäschern hat man vor Allem das Backen der Kohlen zu vermeiden, weil hierdurch die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs sehr erschwert wird. Man setzt daher, wenn die Einäscherung über der Gaslampe erfolgen soll, die sehr fein gepulverte, bei 100° C. getrocknete Kohle (1 bis 3 Grm.) im bedeckten Platintiegel oder einer bedeckten Platinschale zunächst längere Zeit einer nur schwachen Erhitzung aus, wodurch sowohl das leicht Verlust bringende Decrepitiren wie das spätere Backen der Steinkohlen vermieden wird; dann erhitzt man bei Luftzutritt andauernd zum schwachen Glühen, bis dem Anscheine nach alle Kohle verbrannt ist. — Um diese sonst etwas langwierige Operation abzukürzen, empfiehlt Lunge**) den Platintiegel in die runde Oeffnung einer schief gestellten Platte von Thon oder Asbestpappe zu stellen und den unten hervorragenden Theil des Tiegels zu erhitzen. Die zur Oxydation erforderliche Luft mischt sich alsdann nicht mit den Flammengasen und wirkt in Folge dessen energischer. — Zu der scheinbar reinen Asche fügt man nun etwas Weingeist und erkennt dann an der Farbe wie an dem Obenaufschwimmen unverbrannte Kohletheilchen leicht (Muck, a. a. O. S. 133). Nach dem Abbrennen des Weingeistes glüht man eventuell aufs Neue, bis der Zweck vollständig erreicht ist und controlirt schliesslich das Gewicht des Platingefässes.

Steht eine Muffel zu Gebote, so kann man mehrere Proben zugleich einäschern. Man bringt dieselben in flachen Platin- oder Porzellanschälchen, am bequemsten aber in flachen viereckigen Platinkästchen, in die kalte Muffel, wärmt dann langsam an, steigert die Temperatur allmählich zum Glühen und erhält darin.

Cokes erfordern zu vollständiger Verbrennung des Kohlenstoffs eine viel bedeutendere Hitze. Man wendet daher zur Aschenbestimmung in denselben am besten Muffeln an; aber auch durch Erhitzung der in einem Schiffchen befindlichen Probe im Sauerstoffstrome lässt sich der Zweck gut erreichen.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 137.

**) Dessen Taschenbuch für Soda- etc. Fabrikation, S. 83.

3. Bestimmung des Schwefels. Die Steinkohlen können den Schwefel in drei verschiedenen Verbindungsformen enthalten, nämlich in Form von Schwefelmetallen, von schwefelsauren Salzen und in der organischen Substanz der Kohle. Die Methoden der Schwefelbestimmung sind daher zu unterscheiden in solche, welche die Gesammtmenge des Schwefels ergeben, und in solche, bei denen man nur den in bestimmten Verbindungsformen vorhandenen Schwefel findet.

a. Bestimmung des gesammten Schwefelgehaltes. Zur Erreichung dieses Zweckes eignet sich besonders gut die von Eschka angegebene, in Bd. II, S. 84 beschriebene Methode. Muck*) empfiehlt die mit Magnesia und kohlensaurem Natron geglühte Masse mit heissem Wasser zu übergiessen und so lange Bromwasser zuzusetzen, bis die Flüssigkeit schwach gelblich erscheint. Man kocht alsdann, decantirt durch ein Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, kocht bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und fällt schliesslich die (dem Gesammtschwefel der Kohlen entsprechende) Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Sind die angewandten Reagentien nicht ganz frei von Schwefelsäure, so muss der Gehalt daran bestimmt und in Abzug gebracht werden.

b. Bestimmung des an Metalle gebundenen und des in organischer Verbindung enthaltenen Schwefels zusammen. Diese Schwefelmengen lassen sich entweder indirect bestimmen, indem man den nach *c.* zu bestimmenden, in Form von Sulfaten enthaltenen Schwefel von dem in *a.* bestimmten Gesammtschwefel in Abzug bringt, oder direct nach einer der Methoden, welche Bd. II, S. 77. 5. beschrieben sind. Nach Tschirikow**) empfiehlt es sich bei der Sauer'schen Methode sowohl in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres wie hinter das Platinschiffchen Pfropfen aus Platindrahtnetz einzufügen, namentlich wenn es sich um die Schwefelbestimmung in an flüchtigen Stoffen reichen Kohlen handelt. Es wird hierdurch vollständige Verbrennung herbeigeführt und somit dem Uebergehen organischer Zersetzungsproducte in die Vorlage vorgebeugt.

c. Bestimmung des in Sulfaten (und zwar namentlich in Gyps) enthaltenen Schwefels. Man wendet zu dessen Bestimmung die Methode von Crace Calvert an (vergl. Bd. II, S. 85).

d. Bestimmung des in Sulfiden und Sulfaten enthaltenen Schwefels zusammen. Um diese Bestimmung auszuführen und somit aus der Differenz auch den in organischer Verbindung vorhandenen Schwefel zu ermitteln, kann man sich nach Th. M. Drown***) der folgenden Methode bedienen (welche ich noch nicht aus eigener Er-

*) Chem. techn. Analyse von Post, Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1881, S. 21.

**) Pharm. Zeit. für Russland 19. 333, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 304.

***) Chem. News 43. 89, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 440.

fahrung kenne). Man bedarf dazu einer gesättigten Lösung von Brom in Natronlauge von 1,25 specif. Gew., der noch so viel Natronhydrat zugesetzt ist, dass dieselbe kein freies Brom mehr abgibt. Man befeuchtet mit dieser Flüssigkeit, etwa mit 10 CC., die sehr fein zerriebene Kohle, etwa 1 Grm., erhitzt und säuert dann das Ganze mit Salzsäure eben an. In Zeiträumen von etwa 10 Minuten werden nun — unter Heisshaltung der Mischung — noch zweimal je 20 CC. der Bromlösung zugegeben, dazwischen wird jedesmal wieder mit Salzsäure angesäuert. Man verdampft jetzt zur Trockne, erhitzt zur Abscheidung der Kieselsäure auf 110 bis 115° C., erwärmt mit Salzsäure, filtrirt, verdünnt und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Bei dieser Art der Behandlung soll der in organischer Verbindung enthaltene Schwefel nicht angegriffen werden. — Ich mache darauf aufmerksam, dass der schwefelsaure Baryt, falls er röthlich, also eisenhaltig ist, nach Bd. I, S. 392 durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron etc. gereinigt werden muss.

4. Bestimmung des Phosphors. Dieselbe geschieht am besten in der Steinkohlenasche. Man äschert daher zunächst eine genügende Menge ein, behandelt die Asche längere Zeit auf dem Wasserbade mit starker Salzsäure, verdampft schliesslich zur Trockne, fügt Salzsäure, später Wasser zu, erwärmt, filtrirt, verdampft unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure fast zur Trockne, nimmt unter Zusatz von Salpetersäure mit Wasser auf, fällt mit Molybdänlösung und bestimmt die Phosphorsäure nach §. 134. b. *β*.

5. Bestimmung des Stickstoffs. Dieselbe vollzieht man nach einer der Bd. II, S. 63 bis 72 angegebenen Methoden unter Verwendung von bei 100° C. getrockneter Kohle.

6. Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs. Hierzu eignet sich die Verbrennung der bei 100° C. getrockneten Kohle mit chromsaurem Bleioxyd (Bd. II, S. 73), oder die Verbrennung im Schiffchen unter Anwendung eines Sauerstoffstromes (Bd. II, S. 33). Wählt man letztere, so bringt man in den vorderen Theil des Verbrennungsrohres eine 10 Cm. lange Schicht von chromsaurem Bleioxyd, oder — nach Muck — von erbsengrossen Bimssteinstücken, welche mit gepulvertem chromsaurem Bleioxyd gut durchgeschüttelt und natürlich ganz wasserfrei sind, so dass also die Verbrennungsproducte erst über das glühende gekörnte Kupferoxyd, dann über das nur in schwachem Glühen zu erhaltende chromsaure Bleioxyd streichen. In der Regel genügt dies, um alle schweflige Säure zurückzuhalten. Wäre dies bei an Schwefel sehr reichen Kohlen nicht der Fall, so müsste man ausserdem ein Bleihyperoxyd-Röhrchen zu Hülfe nehmen (Bd. II, S. 73).

Bevor man aus der bei der Elementaranalyse erhaltenen Kohlensäure den Kohlenstoff und aus dem erhaltenen Wasser den Wasserstoff berechnen kann, ist zu erwägen, ob die Kohle oder die Cokes keine kohlensauren Salze und die bei 100° getrocknete Kohle kein Wasser enthält. Eventuell wären die in der zur Verbrennung verwandten Probe

enthaltenen Mengen von Kohlensäure und von Wasser (welche in besonderen Portionen bestimmt werden müssten) von den bei der Elementaranalyse erhaltenen Quantitäten in Abzug zu bringen.

Die Quantität des Sauerstoffs ergibt sich aus der Differenz. Da auf diese die Werthe für Asche, Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff, sowie der mögliche Gehalt der bei 100° C. getrockneten Kohle an Wasser einwirken, so erkennt man leicht, dass die Sauerstoffbestimmung aus der Differenz nicht besonders genau sein kann. Ueber directe Bestimmung des Sauerstoffs vergl. §. 192.

7. Bestimmung der Cokesausbeute. Unter dieser Benennung pflegt man die Bestimmung des unvergasbaren Rückstandes zu verstehen, welcher bleibt, wenn die Kohle in einem lose verschlossenen Tiegel so lange erhitzt wird, bis keine brennbaren Gase mehr entweichen. Die Erfahrung lehrt, dass man bei dieser Ermittelung wesentlich verschiedene Resultate erhalten kann, je nachdem man mit grösseren oder kleineren Mengen arbeitet und je nach der Art der Tiegel und der Erhitzung.

Muck*), welcher sich mit dieser Frage sehr eingehend beschäftigt hat, gibt folgende Regeln an, welche zur Erzielung constanter Resultate zu befolgen sind. Man wende nicht über 1 Grm. und bei stark backenden Kohlen noch weniger an, — wähle einen Platintiegel mit gut schliessendem Deckel von guter Oberflächenbeschaffenheit, der bei stark blähenden Kohlen mehr als 3 Cm. Höhe haben muss, — stelle denselben auf ein dünnes Platindrahtdreieck, — gebe dem Tiegelboden einen Abstand von 3 Cm. von der Mündung des Brenners der Bunsen'schen Gaslampe, welche mit entsprechendem Schornstein versehen ist, wende eine Flamme von nicht unter 18 Cm. Höhe an und erhitze bis zum fast völligen Verschwinden jeglicher Flamme zwischen Deckel und Tiegelrand. Bei Einhaltung dieser Regeln bleiben die Schwankungen in der Ausbeute meist weit unter 1 Proc. — Stärkeres Erhitzen über der Gebläselampe erniedrigt die Cokesausbeute nur ganz unerheblich.

Um vergleichbare Resultate zu erhalten, muss man die Cokesausbeute auf aschenfreie Kohle umrechnen. Ueber den Einfluss der Mineralstoffe auf die Höhe der Cokesausbeute vergl. Muck, a. a. O. S. 15.

Auf die Aufnahme der von mir ermittelten gewichtsanalytischen Methode zur Analyse von Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen enthaltenden Gasgemengen, welche ich an dieser Stelle einzuschalten beabsichtigte (vergl. Bd, I, S. 436), verzichte ich im Hinblick auf das inzwischen erschienene treffliche Werk von Cl. Winkler „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase", in welchem sich die betreffende Methode in voller Ausführlichkeit findet; vergl. die zweite Abtheilung des genannten Werkes, Seite 192.

---

*) Chemische Beiträge zur Kenntniss der Steinkohlen, Bonn, bei Max Cohen u. Sohn, 1876. S. 14.

28. Wasserstoffverbindungen.

§. 273.

Wasserstoffhyperoxyd.

Da das Wasserstoffhyperoxyd in neuerer Zeit als Bleichmittel wie zu chirurgischen und medicinischen Zwecken angewandt und in Folge dessen fabrikmässig dargestellt wird, werden seine wässerigen, in verschiedener Stärke in den Handel kommenden Lösungen öfters Gegenstand chemischer Analyse. Bevor ich zu den Bestimmungsmethoden übergehe, sei bemerkt, dass die Wasserstoffhyperoxydlösungen nicht so veränderlich sind, wie man früher annahm, sondern, bei Lichtabschluss und bei Temperaturen unter 30° C. aufbewahrt, nur geringe Mengen ihres gesammten Gehaltes verlieren*).

Von allen Bestimmungsmethoden des Wasserstoffhyperoxyds in Flüssigkeiten, welche organische Materien nicht enthalten, hat sich als die einfachste und genaueste die bewährt, welche auf der Zersetzung des Hyperoxyds durch übermangansaures Kali in saurer Lösung beruht. Die Reaction, welche nach der Gleichung $KO,Mn_2O_7 + 3HO,SO_3 + 5HO_2 = KO,SO_3 + 2MnO,SO_3 + 8HO + 10O$ verläuft, ist zuerst von Brodie beobachtet, von Schönbein zu einer approximativen, von Aschoff zu einer genauen Bestimmung des Wasserstoffhyperoxydes benutzt worden. Ausser vielen anderen Chemikern hat sich namentlich auch E. Schöne**) um die kritische Prüfung dieser wie aller sonst in Vorschlag gebrachten Bestimmungsmethoden des Wasserstoffhyperoxyds verdient gemacht.

Man bedarf zur Ausführung dieser Methode einer Auflösung von übermangansaurem Kali, deren Stärke dem Gehalte der Wasserstoffhyperoxydlösung entsprechend zu wählen ist. Zur Prüfung der gewöhnlich im Handel vorkommenden Lösungen eignet sich eine solche, welche etwa 3 Grm. übermangansaures Kali im Liter enthält. Der Wirkungswerth der Chamäleonlösung wird mittelst metallischen Eisens festgestellt (Bd. I, S. 275). Bei der Berechnung ist zu merken, dass 100 CC. einer Chamäleonlösung, welche 0,56 Grm. Eisen aus dem Oxydulzustand in den Oxydzustand überführen, 0,17 Grm. Wasserstoffhyperoxyd entsprechen.

Die Ausführung der Untersuchung ist sehr einfach. Man bringt mittelst einer Pipette eine geeignete Menge der Wasserstoffhyperoxydlösung, etwa 2 bis 10 CC., in ein etwa 300 CC. mit Schwefelsäure stark

*) Vergl. P. Ebell: „Das Wasserstoffhyperoxyd und seine Verwendung in der Technik, Chirurgie und Medicin“, Vortrag, gehalten in der Sitzung des Hannoverschen Bezirksvereins deutscher Ingenieure vom 9. December 1881, — Zeitschr. des Vereins deutsch. Ingenieure Bd. 26.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 133.

angesäuertes Wasser enthaltendes Becherglas und lässt alsdann unter Umrühren die Chamäleonlösung einfliessen, bis die Flüssigkeit eben dauernd röthlich bleibt. Zuweilen, nach Schöne*) namentlich wenn die Wasserstoffhyperoxydlösung dem Sonnenlicht ausgesetzt war, werden die ersten Portionen der Uebermangansäure nicht momentan entfärbt (wie man dies auch bei der Titrirung der Oxalsäure beobachtet, Bd. I, S. 278); ist aber die Reaction einmal im Gange, so werden die weiter zugesetzten Antheile der Chamäleonlösung sofort entfärbt. Brodie, der diese Beobachtung zuerst machte **), glaubte sie von der Verdünnung der Lösungen ableiten zu können, Schöne beobachtete sie aber auch bei relativ starken Lösungen.

Die Bestimmungsmethode mit übermangansaurem Kali eignet sich nicht allein für concentrirtere, sondern auch für ganz verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd, und Schöne erhielt noch mit Lösungen gute Resultate, welche im Liter nur wenige Milligramme enthielten (a. a. O. S. 142).

Ausser dieser Methode lassen sich auch noch andere anwenden, so kann man die Wasserstoffhyperoxydlösung mit Jodkalium in saurer Lösung zusammenbringen und das abgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natron bestimmen, oder man kann sie durch Platinmohr zersetzen und das abgeschiedene Sauerstoffgas messen (was im Scheibler'schen Apparate, Bd. I, S. 453, geschehen kann) etc.; aber diese Methoden sind weder einfacher noch genauer als die Titrirung mit übermangansaurem Kali.

Handelt es sich aber um Bestimmung des Wasserstoffhyperoxyds in Flüssigkeiten, welche organische Substanzen enthalten, so verdient die Zersetzung durch Platinmohr den Vorzug. Ich bemerke zu dieser Methode, dass nach Ebell's Versuchen a. a. O. ungeglühter Platinmohr das Wasserstoffhyperoxyd sehr schnell, geglühter zwar langsamer aber ebenso vollständig zersetzt.

Soll das Wasserstoffhyperoxyd in den atmosphärischen Niederschlägen bestimmt werden, in welchen es in höchst geringen Mengen enthalten ist, so sind die eben beschriebenen Methoden nicht anwendbar. Schöne***), der sich mit der Lösung dieser Aufgabe eingehend beschäftigt hat, bediente sich daher einer colorimetrischen Methode, welche auf der Ausscheidung von Jod aus neutralem Jodkalium durch Wasserstoffhyperoxyd, ohne Zusatz von Eisenvitriol oder eines sonstigen ähnlich wirkenden Erregers, beruht. Ich verweise in Betreff der Details dieser Methode auf die Originalabhandlung.

*) A. a. O. S. 140.

**) Poggend. Annal. 120. 318.

***) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 7. 1693, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 90. u. 91, und vor Allem 18. 154.

Anhang zum Abschnitt II. des speciellen Theils.

I. Bestimmung des Traubenzuckers (der Dextrose), des Fruchtzuckers (der Lävulose), des Invertzuckers, der Maltose, des Milchzuckers, des Rohrzuckers (der Saccharose), des Stärkemehls und Dextrins.

Da die Bestimmung der in der Ueberschrift genannten Verbindungen bei der Analyse landwirthschaftlicher und technischer Producte, sowie bei der pharmaceutischer Präparate sehr häufig vorkommt, auch im Hinblick auf die Untersuchung diabetischen Harns von Wichtigkeit ist, so gebe ich einige der besten hierzu dienenden Methoden in diesem Anhange.

Sieht man von den rein physikalischen Verfahrungsweisen ab, welche sich entweder auf das specifische Gewicht der Zuckerlösungen*) oder auf

*) Zur Bestimmung des Rohrzuckers aus dem specifischen Gewichte der Lösungen werden gegenwärtig meist die Balling'schen, beziehungsweise die Balling-Brix'schen Tabellen benutzt. Dieselben finden sich in vielen Werken, z. B. im Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie von Liebig, Poggendorff und Wöhler, Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1859, Bd. 7, S. 4, — in Otto's Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe, 5. Aufl., daselbst 1860 bis 1862, Bd. 1, S. 233, — in Stammer's Lehrbuch der Zuckerfabrikation, daselbst 1874, S. 38, — in Muspratt's Chemie, 3. Aufl., von Kerl und Stohmann, Braunschweig, bei Schwetschke u. Sohn, 1874, Bd. 1, S. 194 und Bd. 7, S. 694, — in Bolley's Handbuch der techn. chem. Untersuchungen, 4. Aufl., von E. Kopp, Leipzig, bei Felix, 1874, S. 679, — in Frühling und Schulz, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien etc., Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1876, S. 16, — in Post's chem. techn. Analyse, daselbst 1881, S. 694. — Die Balling-Brix'schen Tabellen, obgleich nur für Rohrzucker aufgestellt, werden doch auch häufig für Traubenzucker benutzt, weil die Dichtigkeitsunterschiede zwischen Rohrzuckerlösungen und Traubenzuckerlösungen von gleichem Gehalte nur gering sind, vergl. Graham, Hofmann und Redwood, Jahresber. der Chem. 1852, S. 803, — Pohl, Ber. der Wien. Akad. 1854, Bd. 11, S. 664, — Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. anal. Chem. 14, 305. Eine vergleichende Zusammenstellung, aus welcher die Dichtigkeitsunterschiede zu ersehen sind, findet sich in Bolley's Handbuch (s. o.) S. 681. — Eine besondere Tabelle zur Bestimmung des Traubenzuckers aus dem specifischen Gewichte seiner wässerigen Lösungen ist von Salomon (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 14, 2711) und eine entsprechende für Invertzucker von Chancel aufgestellt worden (Lippmann, Die Zuckerarten etc., Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1882, S. 73).

ihr Verhalten zum polarisirten Lichte*) gründen, so bieten sich zur Bestimmung der Zuckerarten namentlich folgende Methoden:

A. Methoden, welche auf der Reduction von Kupferoxyd zu Kupferoxydul beruhen.

B. Methoden, welche auf der Reduction von Quecksilberverbindungen beruhen.

C. Methode, welche auf der Zersetzung des Zuckers durch alkoholische Gährung beruht.

Diese Methoden sollen im Folgenden besprochen werden.

A. Methoden, welche auf der Reduction von Kupferoxyd beruhen.

§. 274.

I. Allgemeine Grundlagen.

Die Thatsache, dass eine mit weinsteinsaurem Kali oder Natron und Kali- oder Natronhydrat versetzte Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd (welche — in richtigem Verhältniss gemischt — beim Kochen unverändert bleibt) durch Traubenzucker in Siedhitze unter Ausscheidung von Kupferoxydul zersetzt wird, ist zuerst von Barreswil**) zur Bestimmung des Zuckers benutzt worden. Später wurde die Methode namentlich von Fehling***) gründlich bearbeitet, welcher auch die von Barreswil angegebene Vorschrift zur Darstellung der alkalischen Kupferlösung wesentlich verbesserte †) und den später von Neu-

*) Die Bestimmung des Zuckers durch Polarisation findet sich in den oben genannten Werken ebenfalls beschrieben, die ausführlichste Belehrung darüber bietet aber Landolt's Werk: „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen etc.", Braunschweig, bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1879.

**) Arch. d'anatomie 1846, p. 50, — Journ. de Pharm. 6. 361, — Berzelius' Jahresber. 25. 556.

***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 72. 106 und 106. 75.

†) Die ursprüngliche Fehling'sche Vorschrift zur Darstellung der Kupferlösung ist folgende: Löse 40 Grm. reinen, krystallisirten, von anhängender Feuchtigkeit freien Kupfervitriol in etwa 160 CC. Wasser, — löse ferner in einem anderen Gefässe 160 Grm. neutrales weinsteinsaures Kali in wenig Wasser, füge 600 bis 700 Grm. reiner Aetznatronlauge von 1,12 specif. Gew. hinzu, giesse die erste Lösung nach und nach zu der zweiten und verdünne die tiefblaue, klare Flüssigkeit genau auf 1154,4 CC. bei 15^0 C. Auf 1000 CC. und Natronhydrat umgerechnet beträgt dies, wenn man weiter an Stelle des früher üblichen Aequivalentes des Kupfervitriols (124,75) das jetzt übliche (124,0) in Rechnung bringt, 34,639 Grm. Kupfervitriol, 138,6 Grm. weinsteinsaures Kali und 54,58 — 63,67 Natronhydrat.

bauer*) und Anderen bestätigten Satz aufstellte, dass 1 Aeq. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) = 180, 10 Aeq. Kupferoxyd = 397 reducire. Die überaus wichtige Methode ist im Laufe der Zeit von den verschiedensten Seiten bearbeitet und mannigfach modificirt worden. In neuerer Zeit hat sich mit der eingehendsten Prüfung derselben namentlich Soxhlet**) beschäftigt; wichtige Arbeiten über den Gegenstand erschienen ferner von Gratama***), Ulbricht†), Märcker, Behrend und Morgen††), Rodewald und Tollens†††), Allihn*†), Degener*††) Meissl*†††) u. A. Als Frucht dieser eingehenden Studien führe ich zunächst folgende von Soxhlet aufgestellte Sätze an:

1. Die Annahme, dass 1 Aeq. Traubenzucker (180) 10 Aeq. Kupferoxyd reducire und dass somit 10 CC. der Fehling'schen Lösung 0,050 Grm. wasserfreiem Traubenzucker entsprechen, ist nur bei dem von Fehling vorgeschriebenen Verdünnungsgrade (10 CC. Kupferlösung + 40 CC. Wasser) und bei Anwendung einer $^1/_2$ bis 1procentigen Zuckerlösung richtig oder — genauer — fast richtig. Soxhlet fand bei Verwendung einer 1procentigen Traubenzuckerlösung anstatt des Verhältnisses 1 Aeq. : 10 Aeq. das Verhältniss 1 Aeq. : 10,11 Aeq. — Somit entsprechen unter diesen Verhältnissen 10 CC. der Fehling'schen Lösung nicht 0,05, sondern nur 0,0495 Grm. Traubenzucker.

2. Aendert man die Concentration, so ändert sich auch die Reductionswirkung; so fand Soxhlet bei Verwendung unverdünnter Fehling'scher Flüssigkeit und 1procentiger Traubenzuckerlösung das Verhältniss 1 Aeq. : 10,52 Aeq.

3. Bei der Einwirkung der Zuckerlösung auf die Kupferlösung influirt ausserdem auf das Reductionsverhältniss die Menge der Kupferlösung, welche auf die Zuckerlösung einwirkt. Lässt man daher Zuckerlösung zu der kochenden Kupferlösung fliessen, so reduciren die ersten Portionen, weil sie auf einen grösseren Kupferüberschuss treffen, mehr als die folgenden. Das Reductionsverhältniss ist somit unter diesen Umständen kein constantes, sondern ein continuirlich fallendes.

4. Traubenzucker, Fruchtzucker, Invertzucker und Maltose haben nicht dasselbe, sondern ein verschiedenes Reductionsvermögen; so ent-

*) Archiv der Pharm. 2. Reihe 72. 278.

**) Chem. Centralbl. dritte Folge 9. 218 u. 236, — Journ. f. prakt. Chem. N. F. 21. 227, — Zeitschr. f. anal. Chem. 18. 348 u. 20. 425.

***) Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 155.

†) Chem. Centralbl. dritte Folge 9. 392, — Landwirthschaftl. Versuchsstat. 27. 81.

††) Chem. Centralbl. dritte Folge, 9. 584.

†††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 605.

*†) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 3. 230 und Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 19. 865, — Zeitschr. f. anal. Chem. 20. 434 und 22. 448.

*††) Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie 18. 349, — Zeitschr. f. anal. Chem. 22. 444.

*†††) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustr. 1879. 1034.

sprechen unter den in 1. angegebenen Verhältnissen, d. h. bei Verwendung von mit dem vierfachen Volum Wasser verdünnter Fehling'scher Lösung und einer 1procentigen Zuckerlösung

10 CC. Fehling'scher Lösung	0,0495	Grm.	Traubenzucker	($C_{12}H_{12}O_{12}$)
„ „ „	0,0515	„	Invertzucker	($C_{12}H_{12}O_{12}$)
„ „ „	0,0740	„	Maltose	($C_{12}H_{11}O_{11}$)

Dass die Reductionswirkung des Milchzuckers von der des Traubenzuckers wesentlich abweicht, war schon lange bekannt; über die Grösse der Reductionswirkung aber gingen die Ansichten aus einander. Soxhlet fand, dass

10 CC. Fehling'scher Lösung 0,0676 Grm. bei 100° getrocknetem Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)

entsprechen und weiter, dass bei dem Milchzucker die Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung keinen oder doch nur einen unmerklichen Einfluss auf das Resultat ausübt.

5. Lässt man die verschiedenen Zuckerarten in 1procentigen Lösungen auf unverdünnte Fehling'sche Lösung wirken, so ergeben sich nach Soxhlet folgende Reductionsverhältnisse:

50 CC. Fehling'scher Lösung entsprechen	0,2375	Grm.	Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)
„ „ „ „	0,2470	„	Invertzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)
„ „ „ „	0,2572	„	Lävulose ($C_{12}H_{12}O_{12}$)
„ „ „ „	0,3890	„	Maltose ($C_{12}H_{11}O_{11}$)
„ „ „ „	0,3380	„	kryst. Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)

6. Die verschiedenen Zuckerarten üben die reducirende Wirkung auf Fehling'sche Lösung in Kochhitze verschieden rasch aus, so wird erfordert

bei Traubenzucker	eine Kochdauer von	2	Minuten,
„ Invertzucker	„ „ „	2	„
„ Lävulose	„ „ „	2	„
„ Maltose	„ „ „	3 bis 4	„
„ Milchzucker	„ „ „	6 bis 7	„

Unter Berücksichtigung dieser neu erkannten Thatsachen hat Soxhlet für die genannten Zuckerarten die Fehling'sche maassanalytische Methode so modificirt, dass die Resultate in Betreff ihrer Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lassen, während Märcker in Verbindung mit Behrend und Morgen gezeigt, Soxhlet anerkannt und Allihn sowie Meissl genauer ausgeführt hat, dass sich auch auf gewichtsanalytischem Wege genaue Bestimmungen vornehmen lassen.

II. Methoden der Zuckerbestimmung.

Ich beschreibe nun im Folgenden

1) Die Fehling'sche maassanalytische Methode zur Bestimmung des Traubenzuckers in ihrer ursprünglichen oder nur wenig modificirten Form, weil diese zur annähernden Bestimmung des Traubenzuckergehaltes in Mosten, in diabetischem Harn etc. nach wie vor geeignet ist.

2) Die Soxhlet'sche Modification der Fehling'schen Methode zur genauen Bestimmung der verschiedenen Zuckerarten auf maassanalytischem Wege.

3) Die gewichtsanalytischen Methoden der Zuckerbestimmung.

1. Fehling'sche Methode.

Die von Fehling ursprünglich angewandte Kupferlösung, deren Bereitung auf S. 587 in der Anmerkung mitgetheilt ist, ersetzt man — weil die Haltbarkeit jener Lösung viel zu wünschen übrig lässt, — zweckmässig durch zwei Lösungen, nämlich *a*) durch eine wässerige Kupfervitriollösung, welche im Liter 34,639 Grm. reines krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd enthält, und *b*) durch eine Lösung, welche man bereitet, indem man in einem Literkolben 173 Grm. krystallisirtes weinsteinsaures Natronkali in Wasser löst, 572 Grm. Natronlauge von 1,12 specif. Gew. (enthaltend 60 Grm. Natronhydrat) zufügt und bis zur Marke auffüllt, oder — was in Betreff der Flüssigkeit *b* (welche sich auch nicht lange unverändert hält) in der Regel entsprechender ist, indem man in einem 250 CC. fassenden Messkolben 43,3 Grm. weinsteinsaures Natronkali in Wasser löst, 143 CC. Natronlauge von 1,12 specif. Gew. oder 15 Grm. Natronhydrat zufügt und zu 250 CC. auffüllt.

Man erkennt, dass man ganz dieselben Mischungs- und Verdünnungsverhältnisse erhält, sei es dass man I. 10 CC. ursprünglicher Fehling'scher Lösung (S. 587, Anmerkung) mit 40 CC. Wasser verdünnt, sei es dass man II. zu 10 CC. der eben besprochenen alkalischen Lösung von weinsteinsaurem Natronkali (*b*) 10 CC. der reinen wässerigen Kupfervitriollösung (*a*) fügt und mit 30 CC. Wasser verdünnt.

Jede der beiden Flüssigkeiten entspricht daher unter den geeigneten Umständen (siehe §. 274. I. 1) fast genau 0,05 Grm. Traubenzucker.

Man verdünnt jetzt die zu prüfende Zuckerlösung so, dass sie zwischen 0,5 und 1,0 Proc. Zucker enthält, was in der Regel schon auf Grund der Bestimmung des specifischen Gewichtes geschehen kann. Um in dieser Hinsicht für die gewöhnlicheren Fälle die erforderlichen Anhaltspunkte zu geben, theile ich nachstehenden Auszug aus der Salomon'schen Tabelle mit.

Gramme wasserfreien Traubenzuckers in 100 CC. wässeriger Lösung von 17,5° C.

Gramme Traubenzucker	Specif. Gew.	Gramme Traubenzucker	Specif. Gew.
1	1,00375	14	1,0533
2	1,0075	15	1,0571
3	1,0115	16	1,0610
4	1,0153	17	1,0649
5	1,0192	18	1,0687
6	1,0230	19	1,0725
7	1,0267	20	1,0762
8	1,0305	21	1,0800
9	1,0342	22	1,0838
10	1,0381	23	1,0876
11	1,0420	24	1,0910
12	1,0457	25	1,0946
13	1,0495	26	1,0985

Man bringt jetzt eine der oben genannten, 0,05 Grm. Traubenzucker entsprechenden, verdünnten Kupferlösungen I. oder II. in einer kleinen Kochflasche zum gelinden Sieden und lässt aus einer in $^1/_{10}$ CC. eingetheilten Bürette die Zuckerlösung langsam und portionenweise zufliessen. Die Flüssigkeit erscheint nach Zusatz der ersten Tropfen durch das in der blauen Lösung suspendirte Oxydulhydrat und Oxydul grünlichbraun; je mehr man zusetzt, desto reichlicher und röther ist der Niederschlag und desto schneller setzt er sich ab. Sobald der Niederschlag hochroth erscheint, nimmt man die Lampe weg, lässt den Niederschlag sich ein wenig setzen und stellt das Kochfläschchen auf weisses Papier oder man bringt es zwischen das Auge und ein Fenster und betrachtet die Flüssigkeit bei horizontal durchfallendem Lichte. Man kann so leicht die geringste blaugrüne Färbung wahrnehmen. Will man ganz sicher gehen, so giesst man eine kleine Portion der klaren überstehenden Flüssigkeit in ein Proberöhrchen, setzt einen Tropfen Zuckerlösung zu und erhitzt. Schon bei der leisesten Spur noch unzersetzten Kupfersalzes bildet sich ein zuerst wolkenartig erscheinender, gelblichrother Niederschlag. Ist noch ein solcher entstanden, so gibt man die Probe wieder zum Ganzen und fährt mit dem Zusatze der Zuckerlösung

fort, bis die Reduction vollendet ist. In der verbrauchten Zuckerlösung sind 0,050 Traubenzucker enthalten.

Ist der Versuch beendigt, so prüft man, ob der Punkt der eben vollendeten Reduction auch in der That völlig genau getroffen ist, ob also in der Lösung weder Kupfer noch Zucker oder ein braunes Zersetzungsproduct des letzteren vorhanden ist. Man filtrirt zu dem Ende eine Probe der noch ganz heissen Flüssigkeit rasch ab. War der Punkt richtig getroffen, so muss das Filtrat farblos oder ganz schwach gelblich, nicht bräunlich sein, und Proben desselben müssen unverändert bleiben, sowohl wenn man sie mit einem Tropfen Probekupferlösung, als auch wenn man sie nach Zusatz von etwas weiterer Traubenzuckerlösung erhitzt, oder wenn man zu der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, oder zu der mit Essigsäure angesäuerten Lösung Ferrocyankalium fügt. Findet man, dass Kupferoxyd oder Zucker in wahrnehmbarem Ueberschuss vorhanden ist, so muss der Versuch wiederholt werden. In der Regel wird die erste Bestimmung nur ein annähernd richtiges Resultat liefern. Bei der zweiten fügt man am besten zu der kalten Kupferlösung die durch die erste bekannt gewordene Menge Zuckerlösung bis auf einen kleinen Rest, erhitzt dann erst, erhält 2 Minuten im Kochen und schreitet nun unter Zusatz von je zwei Tropfen vorsichtig weiter bis zum Ende.

Die Resultate fallen übereinstimmend aus und sind annähernd richtig. Ob die Verdünnung der Zuckerlösung die erforderliche war, ergibt sich daraus, dass man zu einer Bestimmung 5 bis 10 CC. der Zuckerlösung gebraucht haben muss. Man beachte, dass die Kupferlösung immer stark alkalisch bleiben muss. Ist die Zuckerlösung sauer, so ist sie daher, vor dem Verdünnen bis zu einem bestimmten Volum, schwach alkalisch zu machen.

Wendet man die Methode auf diabetischen Harn an, so ist zu beachten, dass beim Kochen von Harn mit Natronlauge Ammoniak entsteht, welches Kupferoxydul in Lösung hält. Da nun eine derartige Lösung bei Lufteinwirkung blau wird, so muss man solche thunlichst verhindern und darf somit die heisse Flüssigkeit zur Beurtheilung ihrer Farbe nur so lange stehen lassen, als unerlässlich erforderlich ist, um quer durch eine von Kupferoxydul freie Flüssigkeitsschicht sehen zu können. Ein Abfiltriren der Flüssigkeit ist bei Zuckerbestimmungen in Harnen aus demselben Grunde nicht zu empfehlen, auch hätten ja Prüfungen des Filtrates mit Schwefelwasserstoff oder Ferrocyankalium keinen Zweck, da sich darin Kupfer (als in Ammoniak gelöstes Oxydul) finden kann und oft finden wird, wenn auch alles Kupferoxyd durch Zucker reducirt worden ist.

2. Soxhlet'sche Modification der Fehling'schen Methode.

a. Man löst 34,639 Grm. Kupfervitriol *) mit Wasser zu 500 CC.

b. Man löst 173 Grm. kryst. weinsteinsaures Natronkali in 400 CC. Wasser und versetzt mit 100 CC. Natronlauge, welche 500 Grm. Natronhydrat im Liter enthält. — Man erkennt, dass man, im Falle solche Natronlauge nicht vorräthig ist, dieselbe Lösung einfach auch dadurch erhält, dass man in einem 500 CC. Messkolben 173 Grm. weinsteinsaures Natronkali in etwa 400 CC. Wasser löst, 50 Grm. Natronhydrat zufügt, nach völligem Erkalten bis zur Marke auffüllt und mischt **).

c. Man bringt 25 CC. der Kupfervitriollösung (*a*) und 25 CC. der alkalischen Seignettesalzlösung (*b*) in eine tiefe Porzellanschale ***), erhitzt zum Sieden und fügt von der Zuckerlösung portionenweise so lange hinzu, bis die Flüssigkeit nach genügend langem Kochen, dessen Dauer der Zuckerart entsprechen muss (§. 274, I. 6), nicht mehr blau erscheint. Durch diese Vorprobe stellt man, indem man die §. 274. I. 5. angeführte, 50 CC. Fehling'scher Lösung entsprechende Menge der betreffenden Zuckerart in Rechnung bringt, deren Menge annähernd fest und verdünnt daraufhin die Zuckerlösung so, dass sie 1 Proc. Zucker, oder genauer etwa 1 Proc. Zucker, enthält.

d. Man erhitzt jetzt wiederum eine Mischung von 25 CC. der Kupferlösung (*a*) und 25 CC. der alkalischen Seignettesalzlösung (*b*), ohne dieselbe mit Wasser zu verdünnen, mit einer dem vorhergehenden Versuche entsprechenden Menge der annähernd 1procentig gemachten Zuckerlösung (also mit etwa 23 CC. Traubenzucker-, 24 CC. Invertzucker-, 25 CC. Lävulose-, 38 CC. Maltose- oder 33 CC. Milchzucker-Lösung) so lange, als für die betreffende Zuckerart erforderlich (§. 274, I. 6) und giesst dann die ganze Flüssigkeit durch ein entsprechend grosses Faltenfilter. Ist das Filtrat grün oder gut erkennbar grünlich, so ist eine weitere Prüfung auf Kupfer selbstverständlich überflüssig, ist es dagegen gelb, so kann noch immer etwas Kupfer in demselben gelöst sein. Um dieses zu erkennen, säuert man, wenn ungefähr ein Drittel der Flüssigkeit abfiltrirt ist, das Filtrat mit Essigsäure an und versetzt mit Ferrocyankalium. Dunkle Rothfärbung zeigt Anwesenheit grösserer Mengen, ein blasses Rosa nur Spuren von Kupfer an; verändert sich die Farbe

*) Soxhlet räth, den sogenannten chemisch reinen Kupfervitriol des Handels einmal umzukrystallisiren, indem man die heiss gesättigte und filtrirte Lösung kalt rührt; das zwischen Fliesspapier trocken gepresste Krystallmehl, 24 Stunden in dünner Schicht an einem trockenen Orte ausgebreitet, hat dann den richtigen Wassergehalt.

**) Soxhlet bereitet die alkalische Lösung des weinsteinsauren Natronkalis jeden Tag frisch und sagt, „die Benutzung längere Zeit aufbewahrter Seignettesalz-Lösung ist ebenso zu verwerfen, als die Verwendung fertiger Fehling'scher Lösung, die einige Zeit, wenn auch noch so gut verschlossen, aufgehoben war.“ Nach meinen Erfahrungen ist es nicht erforderlich, die alkalische Seignettesalz-Lösung täglich frisch zu bereiten.

***) Man erkennt, dass in den in der Schale befindlichen 50 CC. genau ebensoviel Kupfervitriol und Seignettesalz gelöst ist, als in 50 CC. nach der ursprünglichen Vorschrift bereiteter Fehling'scher Lösung.

nicht, so ist alles Kupfer ausgefällt. War Kupfer in Lösung, so nimmt man zu einem neuen, im Uebrigen in gleicher Weise auszuführenden Versuche eine in Anbetracht der Intensität der Kupferreaction zu schätzende grössere Menge der Zuckerlösung, — erwies sich dagegen beim ersten Versuche das Filtrat von Kupfer frei, so nimmt man beim zweiten Versuche etwa 1 CC. Zuckerlösung weniger.

In der Anstellung solcher Versuche fährt man so lange fort, bis zwei Versuche, in welchen nur um 0,1 CC. verschiedene Mengen Zuckerlösung angewandt werden, Filtrate ergeben, von denen das eine kupferhaltig, das andere kupferfrei befunden wird. Die zwischen diesen beiden Mengen liegende Quantität Zuckerlösung wird als jene betrachtet, welche gerade zur Zersetzung von 50 CC. Fehling'scher Lösung nothwendig ist. Man wird in der Regel mit 5 bis 6 solcher Versuche das Ziel erreichen. Die Berechnung wird alsdann auf Grund der in §. 274, I. 5 angeführten Verhältnisszahlen ausgeführt. Wurden also z. B. 24 CC. Traubenzuckerlösung verbraucht, so enthalten diese 0,2375 Grm. Traubenzucker, wurden 40 CC. Maltoselösung gebraucht, so enthalten diese 0,389 Grm. Maltose.

Bei gefärbten Flüssigkeiten lässt sich ein Kupfergehalt im Filtrate schwieriger durch die Ferrocyankaliumprobe erkennen, und noch weniger sichere Resultate gibt die Schwefelwasserstoffprobe. Für solche Fälle empfiehlt Soxhlet das im Becherglase befindliche Filtrat mit einigen Tropfen der Zuckerlösung etwa eine Minute lang zu kochen und dann 3 bis 4 Minuten ruhig stehen zu lassen. Giesst man jetzt die Flüssigkeit aus dem Becherglase ab und wischt den Boden des letzteren mit einem Stück weissen Fliesspapiers, welches man um einen Glasstab gewickelt hat, aus, so färbt sich bei Anwesenheit von Kupfer im Filtrat das Papier durch anhaftendes Kupferoxydul roth. Grössere Kupfermengen im Filtrate geben sich schon durch einen rothen Beschlag an Glaswand und Boden zu erkennen.

e. Bei diabetischem Harn ist die Soxhlet'sche Modification des Fehling'schen Verfahrens im Allgemeinen auch anwendbar; man muss sich aber damit begnügen, nach zwei Minuten langem Kochen und ganz kurzem Absitzen zu beurtheilen, ob die überstehende Flüssigkeit noch grün ist oder nicht, denn auf die Nachweisung des Kupfers im Filtrate muss Verzicht geleistet werden (siehe oben Fehling'sche Methode).

f. Da bei der Soxhlet'schen Modification die Kochdauer eine ganz bestimmte ist und das Kochen nicht länger fortgesetzt wird, als eben erforderlich, so liefert sie auch dann brauchbare Resultate, wenn die reducirenden Zuckerarten neben Körpern in Lösung sind, welche die Fehling'sche Lösung erst nach längerer Einwirkung reduciren. Es gelingt daher mittelst derselben z. B. Trauben- oder Invertzucker in Flüssigkeiten zu bestimmen, welche auch Rohrzucker enthalten (vergl. §. 277. I.).

3. Gewichtsanalytische Methoden zur Bestimmung der Zuckerarten.

a. Zur Bestimmung des Traubenzuckers.

Dieselbe beruht auf der von Märcker ermittelten Thatsache, dass bei Einwirkung von Traubenzuckerlösung auf Fehling'sche Lösung in Siedhitze zwischen der Menge des Traubenzuckers und der des ausgeschiedenen Kupferoxyduls zwar kein proportionales Verhältniss obwaltet, aber in dem Falle eine gesetzmässige Beziehung besteht, wenn man in allen Fällen gleiche Mengen Kupferlösung unter denselben Bedingungen einwirken lässt. Die Methode ruht daher auf rein empirischer Grundlage. Märcker gründete die zur Berechnung dienende Formel nur auf drei mit verschiedenen Zuckermengen vorgenommene Bestimmungen. Allihn gab derselben dadurch eine sicherere Grundlage, dass er 11 Bestimmungen ausführte; auch erleichterte er die Handhabung der Methode wesentlich, indem er auf Grund seiner Bestimmungen eine Tabelle berechnete, aus welcher sich die Verhältnisse zwischen als Oxydul ausgeschiedenem Kupfer und Traubenzucker ohne Weiteres ersehen lassen. — Soll die Tabelle Gültigkeit haben, so darf von der nachstehend beschriebenen Allihn'schen Methode, eben weil das Verfahren auf rein empirischer Grundlage ruht, in keiner Weise abgewichen werden. Man bedarf dazu *a*) einer Kupferlösung, bereitet durch Auflösen von 34,6 Grm. krystallisirtem Kupfervitriol in Wasser zu 500 CC., — *b*) einer Seignettesalzlösung, dargestellt durch Auflösen von 173 Grm. Seignettesalz und 125 Grm. Kalihydrat zu 500 CC. — Beide Lösungen werden gesondert aufbewahrt.

Man bringt jetzt 30 CC. der alkalischen Seignettesalzlösung (*b*) und 30 CC. der Kupfervitriollösung (*a*) in ein etwa 300 CC. fassendes Becherglas und erhitzt über freiem Feuer oder auf dem Sandbade zum Kochen. Zu der siedenden Flüssigkeit lässt man bei jedem Versuche aus einer Pipette 25 CC. der Zuckerlösung (welche nicht mehr als 1 Proc. Zucker enthalten darf) zufliessen, kocht das Gemisch noch einmal auf und filtrirt das ausgeschiedene Kupferoxydul sofort ab. Zum Filtriren bedient man sich nach der Angabe Soxhlet's eines Asbestfilterröhrchens. Allihn räth zur Herstellung desselben ein Stück Verbrennungsrohr von 10 Cm. Länge an einem Ende etwa zur halben Stärke auszuziehen und den weiten Theil des Rohres zu einem Viertel mit frisch ausgeglühtem, langfaserigem, weichem Asbest zu füllen. Unterhalb der Asbestlage, also an der conischen Stelle des Filterröhrchens (in der Fig. 124, a. f. S., bei *a*), bringt man einen kleinen Pfropfen von Glaswolle an, damit beim Filtriren keine Asbesttheilchen mitgerissen werden. Der Asbest darf weder zu locker noch zu fest gestopft werden, weil im ersten Falle leicht etwas Kupferoxydul mit durchgerissen wird, im zweiten das Filtriren zu langsam von statten geht. Man thut gut, auf den ziemlich fest gedrückten Asbest noch einen kleinen, ganz lockeren Asbestpfropfen zu setzen. Das Kupferoxydul

vertheilt sich alsdann beim Filtriren in diesem, während es sonst eine das Filtriren erschwerende zusammenhängende Schicht bildet.

Das fertige Filtrirröhrchen wird nun, während man einen Strom trockener Luft durchsaugt, mit der Lampe vorsichtig erhitzt, um alle Feuchtigkeit auszutreiben. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird es gewogen. Beim Filtriren wird, wie die Figur zeigt, ein Trichterchen mittelst eines durchbohrten Stopfens aufgesetzt und behufs schnelleren Filtrirens der das Filtrat aufnehmende Kolben mit einer Saugvorrichtung in Verbindung gesetzt. Nach mehrmaligem Decantiren bringt man das Kupferoxydul auf das Filter, wäscht mit kaltem Wasser aus und spült schliesslich, um das Trocknen zu beschleunigen, mit Alkohol und Aether nach. Die im Becherglase haftenden Kupferoxydul-Spuren entfernt man mit einem Glasstab, dessen vorderes Ende mit einem Stückchen Kautschukschlauch überzogen ist. Das Trocknen wird am besten in einem erhitzten Luftbade ausgeführt und nimmt kaum $^1/_4$ Stunde in Anspruch.

Fig. 124.



Man schreitet jetzt zur Reduction des Kupferoxyduls, da das daraus zu erhaltende metallische Kupfer gewogen werden soll. Zu dem Ende spannt man das Filtrirröhrchen geneigt ein, leitet einen Strom reinen, trockenen Wasserstoffgases hindurch und erhitzt gelinde. Die Reduction erfolgt schon bei mässiger Hitze (nach Soxhlet's Versuchen schon bei 130 bis 135° C.). Es ist somit durchaus nicht nöthig, dass die Flamme das Röhrchen berührt, namentlich muss man sich hüten, die Stelle des Röhrchens, an welcher die Glaswolle liegt, direct zu erhitzen, damit nicht das darin enthaltene Bleioxyd reducirt wird. Sobald der Niederschlag die charakteristische Kupferfarbe angenommen hat und sich am kalten Ende des Röhrchens keine Wassertröpfchen mehr bilden (was in der Regel schon nach einigen Minuten der Fall), ist der Zweck erreicht. Man lässt jetzt im Wasserstoffstrom erkalten, leitet dann eine kurze Zeit trockene Luft hindurch und wägt. Man sucht nun in der nachstehenden Tabelle die gefundene Menge Kupfer (in Milligrammen) auf und liest dann in der daneben stehenden Rubrik die entsprechende Traubenzuckermenge ab.

Tabelle zur Ermittelung des Traubenzuckers aus den gewichtsanalytisch bestimmten Kupfermengen.

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
10	6,1	41	21,4	72	36,8	103	52,4	134	68,2
11	6,6	42	21,9	73	37,3	104	52,9	135	68,8
12	7,1	43	22,4	74	37,8	105	53,5	136	69,3
13	7,6	44	22,9	75	38,3	106	54,0	137	69,8
14	8,1	45	23,4	76	38,8	107	54,5	138	70,3
15	8,6	46	23,9	77	39,3	108	55,0	139	70,8
16	9,0	47	24,4	78	39,8	109	55,5	140	71,3
17	9,5	48	24,9	79	40,3	110	56,0	141	71,8
18	10,0	49	25,4	80	40,8	111	56,5	142	72,3
19	10,5	50	25,9	81	41,3	112	57,0	143	72,9
20	11,0	51	26,4	82	41,8	113	57,5	144	73,4
21	11,5	52	26,9	83	42,3	114	58,0	145	73,9
22	12,0	53	27,4	84	42,8	115	58,6	146	74,4
23	12,5	54	27,9	85	43,4	116	59,1	147	74,9
24	13,0	55	28,4	86	43,9	117	59,6	148	75,5
25	13,5	56	28,8	87	44,4	118	60,1	149	76,0
26	14,0	57	29,3	88	44,9	119	60,6	150	76,5
27	14,5	58	29,8	89	45,4	120	61,1	151	77,0
28	15,0	59	30,3	90	45,9	121	61,6	152	77,5
29	15,5	60	30,8	91	46,4	122	62,1	153	78,1
30	16,0	61	31,3	92	46,9	123	62,6	154	78,6
31	16,5	62	31,8	93	47,4	124	63,1	155	79,1
32	17,0	63	32,3	94	47,9	125	63,7	156	79,6
33	17,5	64	32,8	95	48,4	126	64,2	157	80,1
34	18,0	65	33,3	96	48,9	127	64,7	158	80,7
35	18,5	66	33,8	97	49,4	128	65,2	159	81,2
36	18,9	67	34,3	98	49,9	129	65,7	160	81,7
37	19,4	68	34,8	99	50,4	130	66,2	161	82,2
38	19,9	69	35,3	100	50,9	131	66,7	162	82,7
39	20,4	70	35,8	101	51,4	132	67,2	163	83,3
40	20,9	71	36,3	102	51,9	133	67,7	164	83,8

Kupfer mg	Trauben-zucker mg	Kupfer mg	Trauben-zucker mg	Kupfer mg	Trauben-zucker mg	Kupfer mg	Trauben-zucker mg	Kupfer mg	Trauben-zucker mg
165	84,3	200	102,6	235	121,2	270	140,0	305	159,3
166	84,8	201	103,1	236	121,7	271	140,6	306	159,8
167	85,3	202	103,7	237	122,3	272	141,1	307	160,4
168	85,9	203	104,2	238	122,8	273	141,7	308	160,9
169	86,4	204	104,7	239	123,4	274	142,2	309	161,5
170	86,9	205	105,3	240	123,9	275	142,8	310	162,0
171	87,4	206	105,8	241	124,4	276	143,3	311	162,6
172	87,9	207	106,3	242	125,0	277	143,9	312	163,1
173	88,5	208	106,8	243	125,5	278	144,4	313	163,7
174	89,0	209	107,4	244	126,0	279	145,0	314	164,2
175	89,5	210	107,9	245	126,6	280	145,5	315	164,8
176	90,0	211	108,4	246	127,1	281	146,1	316	165,3
177	90,5	212	109,0	247	127,6	282	146,6	317	165,9
178	91,1	213	109,5	248	128,1	283	147,2	318	166,4
179	91,6	214	110,0	249	128,7	284	147,7	319	167,0
180	92,1	215	110,6	250	129,2	285	148,3	320	167,5
181	92,6	216	111,1	251	129,7	286	148,8	321	168,1
182	93,1	217	111,6	252	130,3	287	149,4	322	168,6
183	93,7	218	112,1	253	130,8	288	149,9	323	169,2
184	94,2	219	112,7	254	131,4	289	150,5	324	169,7
185	94,7	220	113,2	255	131,9	290	151,0	325	170,3
186	95,2	221	113,7	256	132,4	291	151,6	326	170,9
187	95,7	222	114,3	257	133,0	292	152,1	327	171,4
188	96,3	223	114,8	258	133,5	293	152,7	328	172,0
189	96,8	224	115,3	259	134,1	294	153,2	329	172,5
190	97,3	225	115,9	260	134,6	295	153,8	330	173,1
191	97,8	226	116,4	261	135,1	296	154,3	331	173,7
192	98,4	227	116,9	262	135,7	297	154,9	332	174,2
193	98,9	228	117,4	263	136,2	298	155,4	333	174,8
194	99,4	229	118,0	264	136,8	299	156,0	334	175,3
195	100,0	230	118,5	265	137,3	300	156,5	335	175,9
196	100,5	231	119,0	266	137,8	301	157,1	336	176,5
197	101,0	232	119,6	267	138,4	302	157,6	337	177,0
198	101,5	233	120,1	268	138,9	303	158,2	338	177,6
199	102,0	234	120,7	269	139,5	304	158,7	339	178,1

Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg	Kupfer mg	Traubenzucker mg
340	178,7	365	192,9	390	207,1	415	221,6	440	236,3
341	179,3	366	193,4	391	207,7	416	222,2	441	236,9
342	179,8	367	194,0	392	208,3	417	222,8	442	237,5
343	180,4	368	194,6	393	208,8	418	223,3	443	238,1
344	180,9	369	195,1	394	209,4	419	223,9	444	238,7
345	181,5	370	195,7	395	210,0	420	224,5	445	239,3
346	182,1	371	196,3	396	210,6	421	225,1	446	239,8
347	182,6	372	196,8	397	211,2	422	225,7	447	240,4
348	183,2	373	197,4	398	211,7	423	226,3	448	241,0
349	183,7	374	198,0	399	212,3	424	226,9	449	241,6
350	184,3	375	198,6	400	212,9	425	227,5	450	242,2
351	184,9	376	199,1	401	213,5	426	228,0	451	242,8
352	185,4	377	199,7	402	214,1	427	228,6	452	243,4
353	186,0	378	200,3	403	214,6	428	229,2	453	244,0
354	186,6	379	200,8	404	215,2	429	229,8	454	244,6
355	187,2	380	201,4	405	215,8	430	230,4	455	245,2
356	187,7	381	202,0	406	216,4	431	231,0	456	245,7
357	188,3	382	202,5	407	217,0	432	231,6	457	246,3
358	188,9	383	203,1	408	217,5	433	232,2	458	246,9
359	189,4	384	203,7	409	218,1	434	232,8	459	247,5
360	190,0	385	204,3	410	218,7	435	233,4	460	248,1
361	190,6	386	204,8	411	219,3	436	233,9	461	248,7
362	191,1	387	205,4	412	219,9	437	234,5	462	249,3
363	191,7	388	206,0	413	220,4	438	235,1	463	249,9
364	192,3	389	206,5	414	221,0	439	235,7		

b. Zur Bestimmung des Invertzuckers.

Da der Invertzucker, wennschon er sich im Uebrigen gegen eine mit weinsteinsaurem Alkali versetzte alkalische Kupferlösung fast gerade so verhält wie Traubenzucker, doch — wie Soxhlet nachgewiesen hat — ein anderes Reductionsvermögen hat als dieser, so kann die Allihn'sche auf Traubenzucker bezügliche Tabelle nicht auch für Invertzucker benutzt werden. Dafür musste wiederum auf empirischem Wege eine neue Tabelle ausgearbeitet werden. Eine solche verdanken wir Meissl*).

*) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie 1879, 1034.

Bei gewichtsanalytischer Bestimmung von Invertzucker verfährt man daher genau nach den bei Traubenzucker angegebenen Vorschriften, benutzt aber zur Ableitung des Invertzuckers aus der Menge des gewogenen Kupfers die nachstehende Tabelle.

Tabelle für Lösungen von reinem Invertzucker.

Milligramme Invertzucker	Milligramme reducirtes Kupfer	Einem Milligramm Invertzucker entsprechen Milligramme reducirtes Kupfer	Milligramme Invertzucker	Milligramme reducirtes Kupfer	Einem Milligramm Invertzucker entsprechen Milligramme reducirtes Kupfer
50	96,0		140	259,4	
55	105,4		145	268,1	1,744
60	114,8	1,876	150	276,8	
65	124,2		155	285,2	
70	133,5		160	293,6	
75	142,9		165	302,1	1,684
80	152,1		170	310,5	
85	161,3		175	318,9	
90	170,5	1,840	180	327,2	
95	179,7		185	335,5	
100	188,9		190	343,7	1,656
105	197,8		195	352,0	
110	206,6		200	360,3	
115	215,5	1,772	205	368,2	
120	224,4		210	376,2	
125	233,2		215	384,2	1,592
130	241,9	1,744	220	392,4	
135	250,6		225	400,1	

Beispiel zur Benutzung dieser Tabelle.

Gewogenes Kupfer = 0,1750 Grm. — nach der Tabelle sind:
0,1705 Cu = 0,090 Grm. Invertzucker,

$$(0{,}1750 - 0{,}1705) = 0{,}0045 \text{ Cu} = \frac{45}{1{,}84} \text{ Invertzucker} = 0{,}0025 \text{ Grm.}$$

Invertzucker.

Daher entsprechen 0,1750 Grm. Cu = 0,090 + 0,0025 = 0,0925 Grm. Invertzucker.

c. Zur Bestimmung des Milchzuckers.

Bei Milchzucker hat zwar nach Soxhlet's Versuchen die Verdünnung auf die Reductionswirkung keinen Einfluss, wohl aber der kleinere oder grössere Ueberschuss der Kupferlösung. Die letztere Thatsache ist auch von Rodewald und Tollens bestätigt worden. Man muss daher auch bei den gewichtsanalytischen Milchzuckerbestimmungen empirisch ermittelte Verhältnisse zu Grunde legen.

Die folgende Tabelle ist von Soxhlet ausgearbeitet und setzt folgende Art der Ausführung voraus:

25 CC. der Kupferlösung *a* (Bd. II, S. 593) und 25 CC. der alkalischen Seignettesalzlösung *b* (Bd. II, S. 593) werden mit 20 bis 60 CC. einer etwa halbprocentigen Milchzuckerlösung gemischt und die Mischung mit Wasser bis zu 150 CC. aufgefüllt. Man erhitzt alsdann 6 Minuten lang zum Kochen, sammelt das Kupferoxydul im Asbestfilterrohr und wägt das reducirte Kupfer (vergl. bei Traubenzucker). Man ermittelt alsdann aus dem gewogenen Kupfer den Milchzucker, indem man die von Soxhlet mitgetheilte Tabelle durch Interpoliren ergänzt:

Gewogenes Kupfer in Milligrammen	Dem Kupfer entsprechender Milchzucker in Milligrammen
392,7	300
363,6	275
333,0	250
300,8	225
269,6	200
237,5	175
204,0	150
171,4	125
138,3	100

Soll der Milchzucker in Milch bestimmt werden, so fällt man die Eiweissstoffe (und das Fett) zunächst in der von Ritthausen*) angegebenen Weise mit Kupfervitriol und Kalilauge. Man verdünnt zu dem Behufe 25 CC. Milch mit 400 CC. Wasser, fügt 10 CC. der Bd. II, S. 593 genannten Kupfervitriollösung (34,639 in 500 CC.) und dann 6,5 bis 7,5 CC. einer Kalilauge zu, welche so gestellt ist, dass ein Volumen das Kupfer aus einem Volumen der Kupferlösung gerade ausfällt. Die Flüssigkeit muss nach dem Zusatz der Lauge noch sauer reagiren und darf etwas Kupfer gelöst enthalten. Man füllt auf 500 CC. auf und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Von der annähernd $^1/_4$procentigen Milchzuckerlösung mischt man 100 CC. mit 25 CC. der alkalischen Seignettesalzlösung und 25 CC. der Kupfervitriollösung Bd. II, S. 593 im Becherglase und bringt bedeckt über doppeltem Drahtnetz zum Kochen. Nach 6 Minuten langem Kochen

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 15. 332.

filtrirt man und verfährt weiter nach obiger Angabe. Nimmt man mit Soxhlet an, es seien erhalten worden 0,294 Grm. Kupfer, so entsprechen diese 0,2236 Grm. Milchzucker.

d. Zur Bestimmung der Maltose.

Da nach Soxhlet's Untersuchungen überschüssig einwirkende unverdünnte Fehling'sche Lösung (aber auch nur unverdünnte) das Reductionsvermögen der Maltose im Gegensatze zu den anderen Zuckerarten nicht steigert, da also eine bestimmte Menge Maltose — ganz unabhängig von der Grösse des einwirkenden Kupferüberschusses — eine gleiche Menge Kupferoxyd reducirt, so gestaltet sich die gewichtsanalytische Bestimmung der Maltose einfacher als die der anderen Zuckerarten, da man — sofern man eine annähernd 1procentige Maltoselösung benutzt — nur ein einziges Reductionsverhältniss zu beachten hat, nämlich das von Soxhlet ermittelte: 113 Kupfer = 100 wasserfreier Maltose ($C_{12}H_{11}O_{11}$). Man hat bei der Ausführung des Versuches nur zu beachten, dass die aus gleichen Raumtheilen der Kupfervitriollösung *a* und der alkalischen Seignettesalzlösung *b* (Bd. II, S. 593) gemischte Fehling'sche Lösung unverdünnt und im Ueberschuss angewandt wird. Die Flüssigkeiten werden kalt gemischt, 4 Minuten lang gekocht, dann filtrirt (vergl. Traubenzucker).

Ein flüchtiger Blick in die Literatur genügt, um darzuthun, dass sich ausser den oben genannten Forschern noch viele Andere mit Modificationen der Fehling'schen Methode beschäftigt haben. Die Veränderungen betreffen zum Theil die Darstellung der Kupferlösung, zum Theil die Art, wie das abgeschiedene Kupferoxydul bestimmt wird.

In Betreff des ersten Punktes nenne ich die Arbeiten von J. Löwe*), welcher eine Lösung von Glycerin-Kupferoxyd-Natron empfiehlt, die von Lagrange**) und die von Degener***), welche auf verschiedene Art bereiteten Auflösungen von weinsteinsaurem Kupferoxyd in Natronlauge den Vorzug geben, wie die von Pavy†), welcher mit Ammoniak versetzte Fehling'sche Lösung anwendet, — in Betreff des letzteren aber die von Fr. Mohr††), welcher das abfiltrirte Kupferoxydul in einer Lösung von saurem schwefelsaurem Eisenoxyd löst und das entstandene schwefelsaure Eisenoxydul mit übermangansaurem Kali bestimmt, — von W. Pillitz†††), welcher das schwefelsaure Eisenoxyd

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 20 und 10. 452.

**) Compt. rend. 1874 p. 1005, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 111.

***) Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie 18. 349 und 19. 736, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 444.

†) Chem. News 39. 77, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 98.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 296.

†††) Daselbst 16. 48.

durch eine Auflösung von Chlornatrium in verdünnter Schwefelsäure ersetzt und die Kupferoxydullösung direct mit Chamaeleon oxydirt, — von Fr. Weil*), welcher das in Lösung gebliebene überschüssige Kupferoxyd mittelst Zinnchlorürlösung titrirt (vergl. Bd. I, S. 339) und somit das gefällte Kupferoxydul aus der Differenz findet, — von Holdefleiss**) und von Gratama***), welche das abfiltrirte Kupferoxydul unter Anwendung von Salpetersäure in Kupferoxyd überführen und von Arnold†), welcher das Kupferoxydul in Salpetersäure löst und nach Volhard's Methode (Bd. II, S. 508) bestimmt.

Diese Modificationen bieten jedoch keine Vortheile und alle, welche eine Filtration der überschüssige Fehling'sche Lösung enthaltenden Flüssigkeit durch Papier voraussetzen, haben ausserdem den Nachtheil, dass das Filtrirpapier etwas Kupfer zurückhält, dessen Menge variirt je nach der Concentration und dem Kupfergehalt der Lösung.

B. Methoden, welche auf der Reduction von Quecksilberverbindungen beruhen.

§. 275.

Auf dieser Grundlage beruhen drei Methoden:

1. die K. Knapp'sche††),
2. die R. Sachsse'sche†††),
3. die H. Hager'sche*†),

von denen die beiden ersten Methoden wiederholt, namentlich auch von Soxhlet*††), kritisch bearbeitet worden sind.

1. Methode von K. Knapp.

Dieselbe wurde von Knapp auf Liebig's Veranlassung zur quantitativen Bestimmung des Traubenzuckers benutzt. — Die erforderliche Quecksilberlösung wird erhalten, indem man 10 Grm. reines trockenes Cyanquecksilber in Wasser löst, 100 CC. Natronlauge von 1,145 specif. Gew. zusetzt und zu 1000 CC. verdünnt. — Die Zuckerlösung verwendet man etwa $^1/_2$procentig.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 284.
**) Landwirthschaftl. Jahrbücher 1877, Suppl.-Heft.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 155.
†) Daselbst 20. 231.
††) Annal. d. Chem. u. Pharm. 154. 252, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 395.
†††) Pharmaceut. Zeitschr. f. Russland 1876. 549, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 121.
*†) Pharm. Centralhalle 18. 313, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 380.
*††) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 21. 300, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 447.

Da nach den von Soxhlet bestätigten Beobachtungen Brumme's *) die Reductionswirkung des Zuckers eine grössere ist, wenn die Zuckerlösung auf einmal, eine geringere, wenn sie in gebrochenen Antheilen zugesetzt wird, so liefert die Knapp'sche Methode in ihrer ursprünglichen Gestalt, wobei zur siedenden Quecksilberlösung nach und nach Zuckerlösung gesetzt wird, bis alles Quecksilber ausgefällt ist, nach Soxhlet keine befriedigenden Ergebnisse. Uebereinstimmende und genaue Resultate erhält man aber nach seinen Angaben dann, wenn man in analoger Art verfährt wie bei seiner Modification der Fehling'schen Methode, d. h. wenn man zu der Quecksilberlösung — zweckmässig zu 100 CC. — die ganze Zuckerlösung (ob in $^1/_2$procentiger oder 1procentiger Lösung bleibt sich fast gleich) auf einmal zusetzt, nach 2 bis 3 Minuten lang fortgesetztem Kochen die Flüssigkeit prüft, ob sie noch gelöstes Quecksilber enthält, und in der Anstellung neuer Versuche mit neuen Portionen der Quecksilberlösung und grösseren oder kleineren Quantitäten Zuckerlösung so lange fortfährt, bis man in zwei Versuchen bei wenig differirenden Zuckermengen einmal eine eben noch gelöstes Quecksilber enthaltende, das andere Mal eine davon freie Flüssigkeit erhalten hat.

Zur Nachweisung des gelösten Quecksilbers empfiehlt sich am meisten die von Sachsse eingeführte Reaction. Dieselbe besteht darin, dass man einige Tropfen oder — gegen Ende — etwa 5 CC. der über dem Quecksilberniederschlag befindlichen Flüssigkeit heraushebt und in einem Porzellanschälchen mit einer alkalischen Zinnoxydullösung zusammenbringt. Hierbei entsteht bei grösseren Quecksilbermengen ein schwarzer, bei geringeren ein brauner Niederschlag, bei sehr geringen eine blosse Bräunung. Die alkalische Zinnoxydullösung erhält man einfach durch Uebersättigung von Zinnchlorürlösung mit Natronlauge. — Haas **) empfiehlt, die auf Quecksilber zu prüfende Lösung durch ein dreifaches Faltenfilter abzufiltriren.

Operirt man auf diese Weise, so ergeben sich nach Soxhlet folgende Beziehungen zwischen Knapp'scher Lösung und den verschiedenen Zuckerarten, welche bei den Berechnungen zu benutzen sind.

100 CC. Knapp'sche Lösung werden reducirt durch folgende Mengen Zucker, wenn der Zucker in $^1/_2$procentiger Lösung verwandt wir

Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	202	Milligramme
Invertzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	200	„
Lävulose ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	198	„
Maltose ($C_{12}H_{11}O_{11}$)	308	„
Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	311	„

Aber auch bei allmählichem Zusatze einer $\frac{1}{2}$ bis 1 procentigen Zuckerlösung lassen sich nach Worm Müller und J. Hagen***) genaue

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 121.

**) Daselbst 22. 216.

***) Pflüger's Archiv für die gesammte Physiol. 16. 569 u. 590 u. 23. 220.

Resultate erhalten, was neuerdings durch weitere Arbeiten von Worm Müller*) und J. G. Otto**) bestätigt worden ist. Dieselben rathen folgendermaassen zu verfahren. Man verwendet bei 1 procentiger Zuckerlösung 100 CC., bei $\frac{1}{2}$procentiger 50 CC. der Knapp'schen Lösung, verdünnt dieselbe mit einem 3 bis 4 fachen Volum Wasser, erhitzt zum Sieden, fügt die Zuckerlösung, der Hauptsache nach in Antheilen von etwa 2 CC., zu und kocht zwischen jedem Zusatz $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute. Als Endreaction benutzte W. Müller die von Pillitz***) angegebene, Otto aber die von Lenssen empfohlene †).

Also operirend bestätigten die Genannten auch das von Knapp angegebene Reductionsverhältniss, wonach 100 CC. Knapp'sche Lösung 0,250 Grm. Traubenzucker entsprechen, während sie andererseits das von Soxhlet angegebene Reductionsverhältniss bestätigt fanden, wenn sie dessen Art zu operiren befolgten.

2. Methode von R. Sachsse.

Als Quecksilberlösung dient eine alkalische Auflösung von Quecksilberjodid. Man bereitet dieselbe, indem man einerseits 18 Grm. reines und trockenes Quecksilberjodid mit Hülfe von 25 Grm. Jodkalium in Wasser löst, andererseits eine Auflösung von 80 Grm. Kalihydrat in Wasser bereitet. Man setzt die letztere Lösung zur ersteren und verdünnt auf 1000 CC. — Nach Sachsse soll die Zuckerlösung in Portionen zu der siedenden Quecksilberlösung gesetzt werden, bis eben alles Quecksilber ausgefällt ist. Da aber, wie Soxhlet fand, Titrirungen mit allmählichem und unterbrochenem Zuckerzusatz andere Resultate liefern als solche, bei denen die Zuckerlösung auf einmal zugesetzt wird, so muss man zur Erzielung genauer Resultate auch bei Verwendung der Sachsse'schen Quecksilberlösung so verfahren, wie es Soxhlet bei Verwendung Knapp'scher Quecksilberlösung vorschreibt.

Bemerkenswerth ist es, dass die Wirkung allmählichen Zuckerzusatzes gegenüber einmaligem bei Knapp'scher und Sachsse'scher Lösung eine verschiedene ist. Bei jener wird nämlich, wenn der Zuckerzusatz allmählich erfolgt, zur Reduction mehr Zucker, bei dieser weniger verbraucht. Man hat dies natürlich zu beachten, wenn man auf Grund der Vorprobe die Menge der Zuckerlösung beurtheilt, mit der man die eigentlichen Versuche zweckmässig beginnt.

---

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 26. 78.

**) Daselbst 26. 87.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 459. Pillitz bringt einen Tropfen der Lösung auf schwedisches Filtrirpapier und setzt ihn erst salzsauren Dämpfen, dann der Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus.

†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 455. Lenssen säuert eine filtrirte Probe mit Essigsäure an und prüft mit Schwefelwasserstoff auf Quecksilber.

Bei Ausführung der Sachsse'schen Methode kommt weiter in Betracht, dass die Reductionswirkung des Zuckers eine verschiedene ist, je nachdem man denselben in 1procentiger oder $^1/_2$procentiger Lösung verwendet. Man darf daher von der Concentration einer $^1/_2$procentigen Lösung nicht wesentlich abweichen.

Zur Ausführung verwendet man zweckmässig 100 CC. Sachsse'scher Lösung, das Kochen setzt man 2 bis 3 Minuten lang fort, den Nachweis, ob noch Quecksilber gelöst ist oder nicht, führt man mit alkalischer Zinnoxydullösung.

Die unter solchen Umständen von Soxhlet für Sachsse'sche Lösung ermittelten Beziehungen zu den verschiedenen Zuckerarten sind folgende:

100 CC. Sachsse'sche Lösung werden reducirt durch folgende Mengen Zucker, wenn derselbe in $^1/_2$procentiger Lösung verwandt wird:

Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	325	Milligramme,
Invertzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	269	„
Lävulose ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	213	„
Maltose ($C_{12}H_{11}O_{11}$)	491	„
Milchzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$)	387	„

Zu den beiden auf Ausscheidung von Quecksilber beruhenden Methoden bemerke ich, dass die von Soxhlet ermittelten Werthe sich natürlich auf die Zuckerarten in vollkommen reinem Zustande beziehen. Mit solchen wird man daher unter Benutzung der für gewisse Bedingungen geltenden empirisch gefundenen Reductionswerthe gleiche Resultate erhalten, sei es dass man die Fehling'sche, Knapp'sche oder Sachsse'sche Methode in ihren von Soxhlet angegebenen Modificationen anwendet. Anders gestaltet sich die Sache aber, wenn die verschiedenen Methoden auf Zuckerlösungen angewandt werden, in denen — wie z. B. in dem käuflichen Traubenzucker — zwischen Dextrin und Traubenzucker stehende Producte oder — wie in dem Weinextract — Glycerin enthalten ist, weil dieses ebenso wie jene Zwischenproducte zwar die Quecksilberlösungen (wenigstens ist dies von Haas für die Sachsse'sche nachgewiesen), nicht aber die Fehling'sche Kupferlösung reduciren*). Wendet man daher die Sachsse'sche Methode (und bei der Knapp'schen ist dies allem Vermuthen nach in ähnlicher Art der Fall) auf solche unreine Zuckerlösungen an, so erhält man zu hohe Resultate. Es ist somit zur Zuckerbestimmung in solchen der von Soxhlet modificirten Fehling'schen Methode unbedingt der Vorzug zu geben.

*) Nach Haas reduciren 2,1618 Grm. Glycerin 20 CC. der Sachsse'schen Quecksilberlösung.

3. Gewichtsanalytische Methode von H. Hager.

Dieselbe ist bis jetzt nur zur Bestimmung des Traubenzuckers in Vorschlag gebracht und von anderer Seite meines Wissens noch nicht geprüft worden.

Als Reagens dient folgende Flüssigkeit: 30 Grm. Quecksilberoxyd werden mit 30 Grm. essigsaurem Natron zerrieben, in einem Kolben mit 25 Grm. concentrirter Essigsäure (oder 100 CC. verdünnter Essigsäure von 1,04 specif. Gew.) übergossen, hierauf mit 50 Grm. Chlornatrium und soviel warmem Wasser versetzt, dass die Lösung etwa 1000 CC. beträgt. Schütteln und gelinde Erwärmung beschleunigt die Lösung. Nach dem Erkalten filtrirt man die Flüssigkeit und bewahrt sie gegen Licht geschützt an einem kühlen Orte auf.

Zum Behufe der Zuckerbestimmung bringt man die Zuckerlösung sammt einem Ueberschuss der Quecksilberlösung (auf 1 Grm. Traubenzucker etwa 200 CC. der Quecksilberlösung) in einen Glaskolben, auf welchen mittelst eines durchbohrten Korkes ein etwa 15 Cm. langes Glasrohr aufgesetzt ist, und erhitzt den Kolben entweder im Wasserbade oder über freiem Feuer ein bis zwei Stunden lang, wobei Sorge zu tragen ist, dass die Lösung immer sauer bleibt. In dem Maasse, in welchem der Zucker einwirkt, scheidet sich Quecksilberchlorür aus. Die Reaction ist beendigt, wenn eine kleine Portion der klar abgegossenen Flüssigkeit, zum Zeichen dass noch essigsaures Quecksilberoxyd vorhanden, durch Ammoniak getrübt wird und die abfiltrirte Flüssigkeit bei weiterem Kochen klar bleibt. Man sammelt das Quecksilberchlorür auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filter, wäscht es erst mit 5 procentiger Salzsäure, dann mit Wasser, zuletzt mit Weingeist aus, trocknet es im Wasserbade und wägt es. Da nach Hager 2 Aeq. Traubenzucker = 360, 18 Aeq. Quecksilberoxyd = 1944 zersetzen und dabei 9 Aeq. Quecksilberchlorür = 2119,14 liefern, so entsprechen 5,886 Grm. des letzteren 1 Grm. Traubenzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$).

Die saure Chlornatrium enthaltende Lösung des essigsauren Quecksilberoxyds wirkt nicht auf Rohrzucker, Glycerin, arabisches Gummi, Dextrin und Harnsäure, wohl aber auf andere im Harn enthaltene Bestandtheile. Zur Bestimmung des Zuckers in diabetischem Harn ist daher die Methode nicht anwendbar.

C. Methode, welche auf der Zersetzung des Zuckers durch alkoholische Gährung beruht*).

§. 276.

1. Eine Traubenzucker enthaltende Flüssigkeit, mit Ferment oder Hefe der geeigneten Temperatur ausgesetzt, unterliegt der geistigen Gährung. Aus den Elementen von 1 Aeq. wasserfreiem Traubenzucker bilden sich — so nahm man früher an — 2 Aeq. Alkohol und 4 Aeq. Kohlensäure [$C_{12}H_{12}O_{12} = 2(C_4H_6O_2) + 4CO_2$].

48,89 Thle. Kohlensäure entsprechen nach dieser Annahme 100 Thln. wasserfreiem Traubenzucker. — Pasteur**) hat gezeigt, dass jene Annahme nicht richtig ist, weil bei der geistigen Gährung noch eine ganze Reihe anderer Producte aus den Elementen des Zuckers entstehen, namentlich — ausser den schon früher gekannten und in sehr geringen Mengen auftretenden (Amylalkohol, Butylalkohol etc.) — Glycerin, Bernsteinsäure, Cellulose und Fette.

Will man daher aus der Kohlensäuremenge, welche bei der geistigen Gährung auftritt, einen Schluss machen auf die Menge des zerlegten Zuckers, so kann dies nicht auf Grundlage einer Berechnung, sondern nur auf der praktischer Erfahrungen geschehen. Da aber die Menge der auftretenden einzelnen Zersetzungsproducte auf keinen Fall als eine sich stets gleichbleibende angenommen werden kann, so ergibt sich leicht, dass die auf Ermittelung der bei der Gährung auftretenden Kohlensäure gegründete Zuckerbestimmungsmethode auf volle Genauigkeit nicht Anspruch machen kann. — Nach den Mittheilungen Pasteur's (a. a. O.) zerlegen sich von 100 Thln. Traubenzucker etwa 95 Thle. nach der oben angeführten Gleichung in Weingeist und Kohlensäure; der übrige Zucker zerfällt in 2,5 bis 3,6 Glycerin, 0,4 bis 0,7 Bernsteinsäure, 0,6 bis 0,7 Kohlensäure und 1,2 bis 1,5 Cellulose, Fett und andere noch unbestimmte Producte. Man wird daher, wenn man für 47 Gewthle. bei der Gährung erhaltene Kohlensäure 100 Gewthle. wasserfreien Traubenzuckers in Rechnung bringt, nicht wesentlich von der Wahrheit abweichen.

2. Um die bei der Gährung entweichende Kohlensäure zu bestimmen, bedient man sich am besten des Bd. I, S. 449 (Fig. 94) abgebildeten Apparates unter Weglassung des Kupfervitriolbimsstein-Rohres *l* und unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Röhren *n* und *o* Natronkalk in genügender Menge enthalten müssen, um alle entweichende Kohlensäure sicher aufnehmen zu können. — Will man die Kohlensäure

*) Vergl. Krocker, Ueber die Bestimmung des Stärkemehlgehaltes in vegetabilischen Nahrungsmitteln, Annal. d. Chem. u. Pharm. 58. 212.

**) Compt. rend. 48. 1149, — Journ. f. prakt. Chem. 85. 465.

aus dem Gewichtsverlust des Apparates bestimmen, so wähle man einen Kolben, der so eingerichtet ist wie *A* in Fig. 90 auf Seite 444 des ersten Bandes. Den Kolben *B* ersetzt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, durch ein Uförmiges Rohr, welches mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein enthält. Die Menge der Schwefelsäure muss so bemessen werden, dass die Biegung des Rohres durch die Flüssigkeit eben noch abgesperrt ist. Den äusseren Schenkel des Uförmigen Rohres verbindet man mit einem nicht mitgewogenen Chlorcalciumrohr, damit die Schwefelsäure des Uförmigen Rohres keine Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen kann.

3. Von der zuckerhaltigen Flüssigkeit nimmt man eine solche Menge, dass darin etwa 2 bis 3 Grm. wasserfreier Zucker enthalten sind. Nimmt man viel mehr, so dauert die Gährung allzulange, nimmt man viel weniger, so wird — wenigstens wenn man die Bestimmung der Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust des Apparates ableitet — die Bestimmung ungenau, weil dann die Quantität der sich entwickelnden Kohlensäure zu gering ist.

4. Was die Concentration der Flüssigkeit betrifft, so enthalte die Zuckerlösung auf 1 Zucker etwa 4 bis 5 Wasser; verdünntere Lösungen sind daher durch Abdampfen im Wasserbade zu concentriren.

5. Man bringt die Zuckerlösung in den Kolben, setzt einige Tropfen Weinsteinsäurelösung und eine verhältnissmässig bedeutende und gewogene Menge ausgewaschener Hefe zu, z. B. 20 Grm. frische oder eine entsprechende Menge Presshefe. (Da die Hefe für sich auch etwas Kohlensäure zu entwickeln pflegt, so kann man zu gleicher Zeit eine abgewogene grössere Menge derselben in einen ähnlichen Apparat bringen, um die aus derselben entbundene Kohlensäure bestimmen und für jene 20 Grm. in Abrechnung bringen zu können.)

6. Nachdem der Apparat vollkommen hergerichtet und die Wägungen vorgenommen sind, stellt man ihn, beziehungsweise den die Zuckerlösung und Hefe enthaltenden Kolben, an einen Ort, an dem er ziemlich constant auf einer Temperatur von 25° C. erhalten wird. Die Gährung tritt bald ein, verläuft im Anfange rasch, verlangsamt sich aber später mehr und mehr. Wenn keine Gasblasen mehr austreten (nach 4 bis 5 Tagen), ist der Versuch beendigt. Man erwärmt alsdann den Gährungskolben auf 100° C., saugt die noch im Apparat befindliche Kohlensäure aus, lässt erkalten und wägt. Die Gewichtszunahme der Kohlensäureabsorptions-Apparate, beziehungsweise die Gewichtsabnahme des mit Trockenröhre versehenen Gährungsapparates, ist gleich der entwichenen Kohlensäure. Für je 47 Thle. sind der oben gegebenen Auseinandersetzung zu Folge 100 Thle. wasserfreier Traubenzucker in Rechnung zu bringen.

D. Bestimmung des Rohrzuckers, des Dextrins und des Stärkemehls.

§. 277.

1. Rohrzucker.

Die Bestimmung des Rohrzuckers wird in der Regel auf optischem oder aräometrischem Wege ausgeführt, vergl. oben Bd. II, S. 586 *). Von anderen Methoden eignet sich namentlich die Inversionsmethode und in manchen Fällen auch die Gährungsmethode.

a. Die Inversion bewirkt man in der Regel am einfachsten durch Erhitzung des Rohrzuckers mit ganz verdünnter Salzsäure. — Die günstigsten Verhältnisse sind von Nicol**) ermittelt und von Soxhlet***) im Wesentlichen bestätigt worden.

Nicol empfiehlt 1,25 Grm. Zucker in einem $^1/_4$ Literkolben in 200 CC. Wasser zu lösen, 10 Tropfen Salzsäure von 1,11 spec. Gewicht zuzufügen und eine halbe Stunde lang im Wasserbade auf 100° C. zu erhitzen. Die Lösung wird alsdann mit kohlensaurem Natron neutralisirt, der Kolben bis zur Marke mit Wasser gefüllt und die Flüssigkeit gut gemischt. — Setzt man das Erhitzen länger fort, so wird ein, allerdings nur ziemlich geringer, Antheil des entstandenen Invertzuckers zersetzt; es vermindert sich daher die Reductionswirkung der Lösung wieder etwas. Nach Soxhlet z. B. bei $1^1/_2$ Stunden lang fortgesetztem Erhitzen im Verhältniss 100 : 99,3 †). — Letzterer empfiehlt zum Behufe der Inversion folgende Verhältnisse, welche bei Verwendung reinen und trocknen Rohrzuckers zugleich geeignet sind, eine Invertzuckerlösung zu liefern, die in 100 CC. genau 1 Grm. oder $^1/_2$ Grm. Invertzucker enthält: Man löst 9,5 Grm. Rohrzucker in 700 CC. heissem Wasser, fügt 100 CC. $^1/_5$ Normal-salzsäure (enthaltend 0,729 Chlorwasserstoff) hinzu, erhitzt 30 Minuten

*) In Betreff der Bestimmung des Rohrzuckers neben anderen Zuckerarten oder auch neben sonstigen Kohlehydraten auf optischem Wege, siehe Clerget (Annales de chim. et de phys. [3 sér.], 26. 175), — H. Reichardt und C. Bittmann (Zeitschr. des Vereins f. d. Rübenzuckerindustrie 1882, 764), — S. Casamajor (Chem. News 45. 150), — K. Zulkowsky (Ber. der österr. Gesellsch. zur Förderung der chem. Industrie II, 1883), — J. Kjeldahl (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, 3. Heft, Kopenhagen, bei H. Hagerup), — auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 588, Heft 4.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 177.

***) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 21. 228.

†) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 21. 235.

lang im Wasserbade auf 100° C., neutralisirt mit titrirter Natronlauge genau und bringt auf 1000, beziehungsweise 2000 CC.

In der auf eine oder die andere Art erhaltenen Lösung bestimmt man alsdann den Invertzucker nach dem maassanalytischen Verfahren von Soxhlet oder dem gewichtsanalytischen von Meissl, vergl. oben Bd. II, Seite 593 und Seite 599, und bringt für 100 Theile Invertzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$) 95 Theile Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$) in Rechnung.

Soll die Methode zur Bestimmung des Zuckers in Rübensaft, dem wässerigen Auszug von Rückständen der Saftgewinnung etc. angewandt werden, so versetzt man die abgewogene oder abgemessene Menge zunächst mit Bleiessig, bis keine Fällung mehr entsteht, filtrirt, fällt den Bleiüberschuss durch eben genügenden Zusatz von schwefelsaurem Natron und invertirt dann durch Erhitzen mit Salzsäure.

Ist zu fürchten, dass durch das Erhitzen mit Salzsäure auch andere neben Rohrzucker in Lösung befindliche Stoffe in auf Fehling'sche Lösung reducirend wirkende Producte verwandelt werden, z. B. Dextrin in Traubenzucker, so invertirt man nach der von J. Kjeldahl*) angegebenen Methode mit Invertin (dem invertirenden Ferment der Hefe). Das Invertin wendet man entweder in Form eines wässerigen Auszugs der zuvor gut ausgewaschenen Hefe an oder man nimmt eine Mischung von ausgewaschener Hefe mit etwas einer alkoholischen Lösung von Thymol, deren Zusatz die gährungserregende Kraft der Hefe vollständig aufhebt, während sie auf das Invertin ganz ohne Einfluss ist.

Das Invertin verwandelt, ohne auf die meisten anderen Kohlehydrate**) einzuwirken, den Rohrzucker leicht und vollständig in Invertzucker. Die günstigste Temperatur ist zwischen 52 und 56° C. Gegenwart von Alkalisalzen beeinträchtigt, geringe Mengen von Säuren erhöhen die Wirkung des Invertins.

Handelt es sich um die Bestimmung des Rohrzuckers neben Traubenzucker, so ermittelt man in einem Theile der Lösung diesen nach der maassanalytischen Methode von Soxhlet (Band II, Seite 593). Einen eben so grossen Antheil der Lösung invertirt man alsdann in der oben angegebenen Weise durch Erhitzen mit Salzsäure oder mittelst Invertins. In dieser Portion befindet sich nun aus dem Rohrzucker entstandener Invertzucker neben unverändert gebliebenem Traubenzucker. Man ermittelt jetzt das Volum Fehling'scher Kupferlösung, welche durch die Lösung des Zuckergemenges reducirt wird nach Soxhlet, zieht das dem Traubenzucker zukommende ab und findet aus der Differenz das dem Invertzucker entsprechende, aus welchem sich dessen

*) Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet, Kopenhagen, bei H. Hagerup: 1881, p. 339, respect. p. 189. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 588.

**) Mit Ausnahme einiger ganz selten vorkommender wird nur noch die Synanthrose durch das Invertin umgewandelt.

Menge ergibt. Schliesslich bringt man für 100 Theile des so gefundenen Invertzuckers 95 Theile Rohrzucker in Rechnung.

In analoger Weise kann man auch den Rohrzucker neben Invertzucker bestimmen. Kjeldahl (a. a. O.) bestimmte — unter Benutzung der Inversion mit Invertin — auf diese Weise Rohrzucker nicht allein neben Traubenzucker und Invertzucker, sondern auch neben Maltose, Dextrin und Inulin.

Bei diesen Methoden ist vorausgesetzt, dass die Anwesenheit von Rohrzucker auf die Reductionswirkung von Trauben- und Invertzucker ohne Einfluss sei, eine Annahme, von der Soxhlet angibt, dass sie in Anbetracht der bei seiner Zuckerbestimmungsmethode angewandten kurzen Dauer des Kochens zulässig sei, während nach den Versuchen von Meissl diese Annahme nicht vollkommen zutreffend ist. Jedenfalls kann dieselbe nur für die Soxhlet'sche, keinenfalls aber für die gewichtsanalytische Bestimmung des Invertzuckers (und wohl auch des Traubenzuckers) gelten. Um jedoch trotzdem eine gewichtsanalytische Bestimmung des Invertzuckers neben Rohrzucker zu ermöglichen, hat Meissl*) eine besondere Tabelle ausgearbeitet, in welcher der Einfluss des Rohrzuckers berücksichtigt ist. Diese Tabelle ist später von Zulkowsky**) noch erweitert worden.

b. Gährungsmethode. Die Bd. II, S. 608 beschriebene Methode, Zucker aus der Menge der bei der alkoholischen Gährung sich entwickelnden Kohlensäure zu bestimmen, lässt sich auch auf Rohrzucker anwenden. Die Gährung desselben erfolgt schwieriger als die des Traubenzuckers. Man muss daher eine grössere Menge Hefe anwenden.

Diese bewirkt hierbei durch das in ihr enthaltene invertirende Ferment — das Invertin — zunächst Inversion des Rohrzuckers, dann vergährt erst die Dextrose, später auch die Lävulose. Die bei der Gährung des Rohrzuckers entstehenden Producte sind dieselben, welche bei der Gährung des Traubenzuckers auftreten. Für 49 Theile Kohlensäure hat man 100 Theile Rohrzucker in Rechnung zu bringen. Die Zahl 49 ist das Mittel der von Balling und von Pasteur direct ermittelten Werthe: 48,889 und 49,20.

2. Dextrin und Stärkemehl.

Von den verschiedenen Methoden, welche zur Bestimmung des Dextrins und Stärkemehls angewendet werden können, soll hier nur die besprochen werden, welche auf Ueberführung derselben in Traubenzucker

*) Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1879. 1034.

**) Bericht der österreich. Gesellsch. zur Förderung der chemisch. Industr. II, 1883.

beruht. Man bewirkte die Umwandlung früher mit Hülfe von Schwefelsäure in Druckflaschen im Kochsalzbade (Musculus) oder in zugeschmolzenen Röhren (Pillitz)*). Einfacher und vollständig lässt sich aber der Zweck durch Erhitzung mit Salzsäure erreichen. R. Sachsse**) empfiehlt hierzu folgende Vorschrift: Erhitze 2,5 bis 3 Grm. Stärkemehl in einem Kolben mit 200 CC. Wasser und 20 CC. Salzsäure von 1,125 specifischem Gewicht drei Stunden lang am Rückflusskühler im lebhaft kochenden Wasserbade. Die Umwandlung ist dann nach Sachsse eine vollkommene, d. h. keine Abänderung des Verhältnisses, welches zwischen Wasser, Säure, Zeit und Wärme besteht, vermag aus einem bestimmten Gewichte Stärkemehl mehr Dextrose zu erzeugen, als bei Einhaltung obiger Regeln erzeugt wird. Nach beendigter Erhitzung filtrirt man, neutralisirt fast vollständig mit Natronlauge (Alkalischwerden ist zu vermeiden), verdünnt auf 500 CC., bestimmt alsdann den gebildeten Traubenzucker maass- oder gewichtsanalytisch und bringt für 1080 Gewichtstheile desselben 990 Gewichtstheile Stärkemehl, also für 100 Theile 91,67 Theile in Rechnung. Dieses Verhältniss, welches Sachsse bei seinen Versuchen mit Kartoffelstärke fand, entspricht nicht der gewöhnlich angenommenen Formel für Stärkemehl $C_{12} H_{10} O_{10}$, sondern der von W. Nägeli aufgestellten Formel $C_{36} H_{31} O_{31}$. Legte man bei der Berechnung die gewöhnliche Stärkemehlformel zu Grunde, so hätte man für 100 Theile Traubenzucker 90 Theile Stärkemehl in Rechnung zu bringen, also dasselbe Verhältniss, welches bei Berechnung des Dextrins aus dem gefundenen Traubenzucker maassgebend ist.

Salomon***) fand bei Anwendung der Sachsse'schen Inversionsmethode auf bei 120° C. getrocknete Kartoffelstärke und Bestimmung des gebildeten Traubenzuckers nach Allihn die der gewöhnlich angenommenen Stärkeformel ($C_{12} H_{10} O_{10}$) entsprechende Menge Traubenzucker (100 Theile Traubenzucker gleich 90 Theile Stärkemehl) und schreibt die abweichenden Resultate Sachsse's zum Theil ungenügender Entwässerung der Stärke (Trocknen bei nur 100 bis 110° C.), zum Theil der Art der Zuckerbestimmung zu.

Während man nun früher annahm, dass sich das Stärkemehl verschiedener Pflanzen beim Erhitzen mit Säuren gleich verhalte, dass also gleiche Gewichtsmengen Stärkemehl, einerlei welchen Ursprungs, gleiche Mengen Traubenzucker liefern, muss man jetzt — wenn man die Arbeiten von Sachsse und Salomon†) als abgeschlossen und maassgebend

*) (Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 57.) Vergleiche hierzu die ausführliche Untersuchung von Allihn (Journ. f. prakt. Chem. N. F. 22. 84 ff.). Nach ihm gehen unter den günstigsten Bedingungen (0,5 procentige Schwefelsäure bei 108° C.) in vierzehn Stunden nur 94,5 Proc. Stärke in Zucker über.

**) Chem. Centralbl. 1877. 732, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 231.

***) Repertor. d. analyt. Chem. 1. 274 u. Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) 25. 348, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 111.

†) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 26. 324, Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 594.

betrachtet — zugeben, dass dies nicht der Fall sei, wenigstens dann nicht, wenn man die im Handel vorkommenden Stärkemehle in Betracht zieht. Sachsse und Salomon fanden nämlich, dass beim Behandeln von Reis- und Weizenstärke nicht so viel Traubenzucker gebildet wird, als aus einer gleichen Menge Kartoffelstärke.

Die Frage, ob die in verschiedenen Pflanzen vorkommende Stärke an und für sich verschiedenes Verhalten zeige, wird dadurch noch nicht entschieden, weil das abweichende Verhalten der im Handel vorkommenden Stärkearten auch auf deren Bereitung zurückgeführt werden kann. — Salomon nimmt auf Grund seiner Versuche an, die erwähnte Verschiedenheit beruhe darauf, dass gewisse Stärkemehle, z. B. Reisstärke, beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zwar vollständig gelöst würden, dass aber ein Theil des Stärkemehls nicht in Traubenzucker, sondern in andere Fehling'sche Lösung nicht reducirende Körper übergehe. — Die von Salomon für Reisstärke ermittelte Verhältnisszahl ist folgende: 100 Theile gebildeten Traubenzuckers entsprechen 93,50 Theilen Reisstärke.

Bei Weizenstärke fand L. Schulze*) neuerdings das Verhältniss 100 Traubenzucker = 90 Stärke. Ich betrachte daher auch für Reisstärke die Frage noch nicht als abgeschlossen.

Wendet man die eben besprochene Methode der Stärkemehlbestimmung auf Getreide an, so erhält man nach G. Francke**) zu hohe Resultate, weil durch das Erhitzen mit Salzsäure auch Cellulose in Zucker übergeführt wird. — Die Behandlung der Stärke mit Malzaufguss (Diastase) bei Temperaturen bis zu 65° C. führt zwar leicht eine vollständige Lösung der Stärke herbei, aber sie bewirkt nicht oder nur sehr langsam eine vollständige Ueberführung derselben in Maltose. Die Lösung enthält vielmehr neben Maltose immer Dextrin oder genauer, verschiedene Dextrine, und zwar in Verhältnissen, welche sich mit der Temperatur ändern, bei der die Diastase einwirkt (O'Sullivan***). Will man daher auf dieser Grundlage eine directe Bestimmung des Stärkemehls ausführen, so kann man eine der folgenden in neuester Zeit in Vorschlag gekommenen Methoden wählen.

a. Faulenbach†) verwendet folgende Diastaselösung: 3,5 kg. frisches Grünmalz werden zerstossen, mit einer Mischung von 2 Liter Wasser und 4 Liter Glycerin übergossen und unter bisweiligem Umrühren acht Tage stehen gelassen. Man presst alsdann aus und filtrirt. Fünf Tropfen der so erhaltenen Flüssigkeit lösen 1 Grm. Stärke, 15 Tropfen enthalten eine 1 Milligr. Traubenzucker entsprechende Menge von Kohlehydraten. Die Lösung ist sehr haltbar. Man bewirkt nun in dem zu

*) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 28. 311.

**) Zeitschr. f. Spiritusindustr. 1882. 306, — Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 16. 976.

***) Journ. Chem. Soc. [2] 10. 579, —[3] 1. 478 und 2. 125.

†) Zeitschr. f. physiol. Chem. 7. 510. — Chem. Centralbl. 1883. S. 632.

untersuchenden Nahrungsmittel, in welchem etwa 2 Grm. Stärke sein mögen, nach Verkleisterung der Stärke deren Lösung mit Hülfe von 15 Tropfen der Diastaselösung (durch Digestion bei etwa 63° C.), filtrirt die ungelöst gebliebene Cellulose etc. ab, erhitzt die Lösung drei Stunden lang mit 20 CC. Salzsäure auf dem Wasserbad, neutralisirt eben mit Natronlauge, bestimmt den Traubenzucker, zieht 1 Milligramm ab und berechnet dann aus dem Zucker die Stärke.

b. O'Sullivan*) bedient sich reiner Diastase**) und schreibt zur Bestimmung des Stärkemehls in Getreide vor 5 Grm. der fein gemahlenen Substanz durch auf einander folgende Behandlung mit Aether, mit Alkohol bei 35 bis 40° C. und mit Wasser (bei derselben Temperatur) von Fett, Zucker, löslichen Albuminaten und löslichen Kohlehydraten zu befreien, den Rückstand mit 40 bis 45 CC. Wasser zur Verkleisterung der Stärke einige Minuten zu kochen, auf 62 bis 63° C. abkühlen zu lassen, 0,025 bis 0,035 Grm. in etwas Wasser gelöste Diastase zuzusetzen und eine Stunde lang bei 62 bis 63° C. zu erhalten. Man erhitzt alsdann zum Sieden, filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, bringt das abgekühlte Filtrat auf 100 CC. und bestimmt im Filtrate einerseits die Maltose (§. 274), andererseits das Dextrin durch Polarisation, indem man von der Gesammtpolarisation den durch Maltose bewirkten Betrag abzieht. Maltose wie Dextrin werden alsdann auf Stärke berechnet und die Zahlen addirt.

II. Bestimmung des Alkohols.

§. 278.

Die Bestimmung des Alkohols (Aethylalkohols) in Mischungen von Alkohol und Wasser wird fast ausschliesslich auf aräometrischem Wege ausgeführt, sei es, dass man hierzu Alkoholometer anwendet, welche den Gehalt an Volum- oder Gewichtsprocenten direct ablesen lassen, sei es, dass man sich gewöhnlicher Aräometer bedient und aus dem specifischen Gewichte den Gehalt an Alkohol ableitet, wozu zahlreiche Tabellen jede wünschenswerthe Erleichterung gewähren. Recht bequem sind die auf Grund der Fownes'schen Tafeln, welche nur ganze Procente angeben,

---

*) Journ. of the chem. soc. 1884. S. 1.

**) Dieselbe wird auf folgende Art dargestellt: 2 oder 3 Kilogr. fein zerquetschtes helles Gerstenmalz werden mit so viel Wasser übergossen, dass das Malz damit eben bedeckt ist. Nach drei oder vier Stunden presst man ab, filtrirt die Lösung und versetzt die klare Flüssigkeit so lange mit Weingeist von 0,83 specif. Gew., bis die über dem sich ausscheidenden flockigen Niederschlage stehende Flüssigkeit opalisirend oder milchig wird. Den abfiltrirten Niederschlag wäscht man erst mit Weingeist von 0,86 bis 0,88 specif. Gew., dann mit absolutem Alkohol, presst ihn zwischen Leinwand und trocknet ihn vollständig im Vacuum über Schwefelsäure.

von O. Hehner berechneten, ganz ausführlichen, Gewichts- und Volumprocente angebenden Tabellen *).

Auf diese einfache Art der Alkoholbestimmung hier näher einzugehen, liegt keine Veranlassung vor, ebensowenig auf die Anwendung des Vaporimeters, bei welchem die Brauchbarkeit der Resultate ganz und gar von der richtigen Herstellung des Instrumentes abhängt**). Ich will vielmehr im Folgenden nur die Methode der Alkoholbestimmung beschreiben, welche man bei der Analyse des Weines und anderer, durch alkoholische Gährung erhaltener Flüssigkeiten anwendet. Man wird leicht

Fig. 125.



erkennen, dass man bei der Art der Ausführung, welche ich beschreibe und welche seit langer Zeit in meinem Laboratorium eingeführt ist, ganz unabhängig ist von der Richtigkeit besonderer Apparate.

Das Princip der Methode ist das allgemein bekannte: Man destillirt die alkoholhaltige Flüssigkeit, bis aller Alkohol in das Destillat übergegangen ist, sorgt dafür, dass das Destillat keine irgend erhebliche Mengen anderer flüchtiger Substanzen enthält, bestimmt das absolute und

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 485, — Extraabdruck der Tafeln. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag 1881, — Englische Ausgabe, London bei J. und A. Churchill 1880.

**) Vergl. hierzu A. Kraft, Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 50 und A. Salomon, Annal. d. Oenologie 1. 374.

specifische Gewicht des Destillates und berechnet aus diesen Daten mit Hülfe der Alkoholtafeln die Menge des im Destillate und somit auch in der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltenen Alkohols.

Zum Destilliren kann man sich natürlich sehr verschiedenartiger Apparate bedienen; als recht bequem kann ich aber den in Fig. 125 abgebildeten, ohne weitere Beschreibung verständlichen empfehlen, weil derselbe nicht viel Raum einnimmt und keine Erneuerung des Kühlwassers erfordert*).

Steht von der zu prüfenden alkoholischen Flüssigkeit, von der angenommen wird, dass sie nicht über 20 Volumprocente Alkohol enthält, eine grössere Menge zu Gebot, so bringt man in die kleine Kochflasche *a* 150 CC. oder Gramm, fügt — um Schäumen zu verhindern — bei Weinen etc. etwas Gerbsäure zu, destillirt und fängt das Destillat in dem gewogenen oder tarirten Kölbchen *b* auf, welches bis zu der am Halse angebrachten Marke etwa 100 CC. (also etwa $^2/_3$ der angewandten Flüssigkeit) fasst. Sobald das Destillat die Marke erreicht hat, kann man sicher sein, dass aller Alkohol sich im Destillate befindet. Man wägt nunmehr das Kölbchen *b* sammt Inhalt und erfährt somit das absolute Gewicht des letzteren.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Destillates, welche natürlich erst nach gutem Mischen desselben vorgenommen werden kann, bediene man sich eines Pyknometers, wie es *c* auf Fig. 125 darstellt, von 25 bis 60 CC. Inhalt. Der Hals desselben habe einen Durchmesser von 5 bis 6 Millimetern. Durch wiederholte Versuche ist zuvor festgestellt, a) sein Gewicht**), b) wieviel Gramm destillirtes Wasser von 15,5° C. es fasst. — Man füllt das Pyknometer mit dem Destillate mit Hülfe eines Trichterchens mit fein ausgezogener Röhre bis etwas über die Marke und stellt es darauf in Wasser von 15,5° C. (vergl. Fig. 125 *d*). Sobald man überzeugt sein kann, dass der Inhalt des Pyknometers die Temperatur des dasselbe umgebenden Wassers angenommen hat, nimmt man mittelst eines Streifchens Filtrirpapier so viel Destillat heraus, dass das Pyknometer genau bis zur Marke gefüllt ist, trocknet es ab und wägt es. Dividirt man nun das Gewicht des im Pyknometer enthaltenen Destillates durch das bekannte Gewicht des destillirten Wassers von 15,5° C., welches es fasst, so ergibt sich das specifische Gewicht des Destillates, aus dem man dann den Alkoholgehalt des Destillates und somit auch der destillirten Flüssigkeit mit Hülfe der oben genannten Hehner'schen Tabellen ableitet.

Steht nur eine beschränkte Menge der zu prüfenden Flüssigkeit zu Gebote, so destillirt man nur 50 CC. oder Gramm. Der Theilstrich am

*) Einen Apparat, der die gleichzeitige Destillation mehrerer Weine ermöglicht, hat B. Landmann angegeben. (Zeitschr. f. anal. Chem. 22. 394.)

**) Um das Trocknen eines solchen Pyknometers vorzunehmen, erhitzt man dasselbe und saugt die feuchte Luft mit Hülfe eines feinen Glasröhrchens aus. Den Hals kann man schliesslich noch mit Filtrirpapier trocknen.

Kölbchen *b* muss dann an der Stelle angebracht sein, bis zu welcher es etwa 35 CC. fasst. Selbstredend muss dann auch ein Pyknometer von 25 bis 30 CC. Inhalt gewählt oder dem Destillate vor dem Wägen eine entsprechende Menge Wasser zugefügt werden, um ein grösseres Pyknometer füllen zu können.

Ein Beispiel diene zur Erläuterung. 150 CC. Wein lieferten 102,0 Grm. Destillat von 0,9809 spec. Gew. bei 15,5° C. Sonach enthalten (nach den Hehner'schen Tabellen) 100 Grm. Destillat 12,46 Grm. absoluten Alkohol. Enthalten aber 100 Grm. 12,46 Grm., so enthalten 102 Grm. 12,709 Grm. — Da aller Alkohol in das Destillat überging, so entspricht die letztere Menge auch der in den 150 CC. Wein enthaltenen. Enthalten aber 150 CC. 12,709 Grm., so enthalten 100 CC. 8,47 Grm. — Soll auch ermittelt werden, wieviel Gramm Alkohol in 100 Grm. Wein vorhanden sind, so muss noch das specifische Gewicht des Weines ermittelt werden, um zu erfahren, was 100 CC. Wein wiegen.

Handelt es sich darum, den Gehalt an Alkohol in Flüssigkeiten zu bestimmen, in denen nur verhältnissmässig kleine Mengen desselben enthalten sind, so fängt man das Destillat in einer nicht gewogenen Kochflasche auf. Wenn aller Alkohol übergegangen, destillirt man das Destillat auf's Neue und bestimmt dann, wie oben, das absolute und specifische Gewicht des jetzt erhaltenen Destillates.

Sind Flüssigkeiten so zäh, dass die directe Destillation Schwierigkeiten bietet, so empfiehlt sich zunächst eine Dampfdestillation (vergl. Bd. II. S. 327. *b*). Das hierbei erhaltene Destillat wird dann nochmals destillirt, wie oben angegeben. E. Borgmann *) wandte dieses Verfahren mit bestem Erfolge bei der Bestimmung kleiner Alkoholmengen in amerikanischen Malzextracten an.

Enthalten die zu destillirenden Flüssigkeiten viel freie Kohlensäure, wie dies z. B. bei jungen oder bei moussirenden Weinen oder bei Bier der Fall, so entfernt man zunächst den grössten Theil der Kohlensäure durch Schütteln in halbgefüllter Flasche, fügt dann ein wenig Kalkmilch zu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt und destillirt nunmehr. Des letzteren Zusatzes bedient man sich auch dann, wenn die zu untersuchende Flüssigkeit eine irgend erhebliche Menge von Essigsäure oder einer anderen flüchtigen Säure enthält. — Hat man aber die Destillation unter Zusatz von Kalkmilch vorgenommen, so muss man stets darauf achten, ob das Destillat kein Ammoniak enthält, wie dies natürlich dann stets der Fall sein muss, wenn die der Destillation unterworfene Flüssigkeit ein Ammoniaksalz enthielt. Findet sich im Destillat Ammoniak, so setzt man eine wässerige Auflösung von Weinsteinsäure zu, bis die Flüssigkeit sauer geworden und rectificirt das Destillat.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 534.

III. Bestimmung der Gerbsäure.

Die Bestimmung der Gerbsäure in den Lohrinden und anderen Gerbematerialien, in den Gerbsäure enthaltenden Extracten wie auch in der käuflichen Gerbsäure kommt in den chemischen Laboratorien so häufig vor, dass eine Beschreibung der zu dem Behufe brauchbaren Methoden hier ebenfalls eine Stelle finden mag. Ich wähle aus der sehr grossen Zahl der in Vorschlag gekommenen Verfahrungsweisen diejenigen aus, welche gegenwärtig als die zuverlässigsten zu betrachten sind.

A. Methode von Löwenthal*).

§. 279.

Dieses Verfahren beruht auf der Oxydation der Gerbsäure in schwefelsaurer Lösung durch übermangansaures Kali (anfangs wurde auch Chlorkalk in die Wahl gestellt) bei Anwesenheit einer grösseren Menge von Indigocarmin. Sorgt man für geeignete Verdünnung, so verlaufen die Oxydationen normal**), und setzt man so viel Indigolösung zu, dass man zu deren Entfärbung etwa doppelt so viel Oxydationsmittel gebraucht als zur Oxydation der Gerbsäure, so kann man sicher sein, dass mit dem letzten Theilchen Indigo auch der letzte Antheil Gerbsäure oxydirt ist.

Anfangs***) nahm man mit Löwenthal an, dass von den in den Gerbstoffauszügen enthaltenen Substanzen nur die Gerbsäure oxydirt werde, bald aber überzeugte man sich davon, dass auch gewisse andere in die Lösung übergehende Stoffe — die ich der Kürze wegen Nichtgerbsäure nennen will — eine bestimmbare Menge übermangansaures Kali in Anspruch nehmen†). Neubauer††) modificirte daher die Methode in der Art, dass er einerseits die Gerbsäure sammt der Nichtgerbsäure, andererseits — nach Ausfällung der Gerbsäure durch Thierkohle — die Nichtgerbsäure bestimmte und aus der Differenz die Gerbsäure ermittelte. Löwenthal†††) behielt bei einer weiteren Bearbeitung der Methode das Princip, welches Neubauer angewendet hatte, bei, ersetzte aber zur Ausfällung der Gerbsäure die von diesem angewandte Thierkohle durch eine viel Chlornatrium enthaltende Leimlösung oder durch das von Ham-

*) Dieselbe findet sich in ihrer ersten Form im Journ. f. prakt. Chem. 1860. 3. 150, in Betreff ihrer späteren Umgestaltung vergl. unten.

**) Vergleiche Fr. Gauhe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 123.

***) Journ. f. prakt. Chem. 1860. 150; Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 122.

†) Vergl. hierzu Fr. Gauhe, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 125.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 1.

†††) Daselbst 16. 33 u. 201, ferner 20, 91.

mer (siehe die Methode B) zuerst angewandte Pulver von zum Gerben vorbereiteter thierischer Haut, sogenannter Blösse. Weil er der Leimlösung den Vorzug gab, so kam die verbesserte Löwenthal'sche Methode fast nur unter Verwendung von Leimlösung in Gebrauch.

Nachdem aber Siemand*) gefunden hatte, dass die verbesserte Löwenthal'sche Methode zwar bei gleichen Concentrationsverhältnissen übereinstimmende, bei verschiedenen Concentrationen aber von einander abweichende Resultate gab, und zwar in Folge einer gewissen Löslichkeit des gerbsauren Leims, zeigte er, dass sich die Methode weiter in der Art verbessern lasse, dass man die durch den gelösten gerbsauren Leim in Anspruch genommene Menge Chamäleon bestimmt und von der für Nichtgerbsäure und gelösten gerbsauren Leim verbrauchten Menge in Abzug bringt.

Da aber diese Correction, deren Werth bei jeder Untersuchung durch Versuche bei verschiedener Verdünnung bestimmt werden muss, das Verfahren umständlicher macht, kam Siemand schliesslich auf das auch schon von Löwenthal angewandte Hammer'sche Princip zurück, die Gerbsäure durch einen festen, die Gerbsäure bindenden Körper zu entfernen. Bei der Untersuchung, welcher sich hierzu am besten eigne, fand er schliesslich, dass das leimgebende Gewebe der Knochen oder die sogenannten Hornschläuche der von Hammer vorgeschlagenen und auch von Löwenthal angewandten Hautblösse insofern vorzuziehen seien, als jene leichter zu beschaffen sind, bei Digestion mit Wasser weniger lösliche Substanz abgeben als diese**) und die Ausfällung der Gerbsäure rascher bewirken.

Die Löwenthal'sche Methode hat in Folge dieser Verbesserungen gegenüber ihren früheren Formen an Zuverlässigkeit wesentlich gewonnen und ich begnüge mich daher damit, dieselbe nur in ihrer neuesten und besten Form eingehend zu beschreiben.

I. Erfordernisse.

Zur Ausführung der Methode gebraucht man:

1. Eine Auflösung von übermangansaurem Kali. Man löst zweckmässig 1 Grm. des reinen Salzes mit Wasser zu 1 Liter.

2. Indigcarminlösung. Man löst 40 Grm. reinsten Indigocarmin en pâte in Wasser, fügt 60 CC. Schwefelsäurehydrat zu, verdünnt mit Wasser zu 1 Liter und filtrirt.

---

*) Dingler's polyt. Journ. 244. 390; Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 595.

**) Siemand erhielt bei 48stündiger Behandlung von je 10 Grm. der Körper mit 200 CC. Wasser und Eindampfen von je 100 CC. des Filtrates folgende Rückstände: Bei Blösse 0,25, bei extrahirten Knochen 0,008 und bei Hornschläuchen 0,004 Grm. — Die wässerigen Lösungen von allen drei Substanzen enthalten aber keine durch Chamäleon merklich oxydirbare Stoffe.

3. Leimgebendes Gewebe der Knochen oder Hornschläuche.

a) Das erstere stellt man nach Siemand's Vorschrift in folgender Weise dar: Röhrenknochen, bei denen man die Gelenksenden und das in der Röhre enthaltene Mark entfernt hat, werden in grössere Stücke zerschlagen und zwei Tage mit einer 5procentigen Sodalösung digerirt, dann abgebürstet und wiederholt mit Wasser, welches man immer einige Stunden damit in Berührung lässt, ausgewaschen. Man zerschlägt die Knochen dann in nussgrosse Stücke und behandelt sie so lange mit verdünnter Salzsäure, welche in 8 Litern 1 Liter käufliche rohe Salzsäure enthält, bis sie weich werden. Jetzt werden sie mit Wasser ziemlich entsäuert und nass durch eine kleine Mühle laufen gelassen*). Die ganz zerfaserte Masse wird, um die letzten Reste von Kalksalzen und etwa auch von Eisenoxyd zu entfernen, noch öfter mit einer verdünnteren Salzsäure (1:20) digerirt, dann erst mit Regen- oder Brunnenwasser und, wenn dieses nicht mehr sauer reagirt, mit destillirtem Wasser sehr gut ausgewaschen, abgepresst und getrocknet. Zweckmässig sortirt man dann das Präparat durch Siebe und verwendet jede Sorte getrennt.

b) Hornschläuche (der knochenartige, Gefässe führende Kern der Hörner vom Rind). Dieselben werden ganz auf dieselbe Weise wie das Knochenpräparat von Kalksalzen befreit. Das Präparat sieht, mit Wasser aufgeweicht, knorpelig aus.

Anstatt dieser Substanzen kann man, wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, auch die Hautblösse (zum Gerben vorbereitete thierische Haut) verwenden, aber jene verdienen den Vorzug. Die Blösse würde man am besten aus einer Gerberei beziehen; in Betreff weiterer Zubereitung derselben vergleiche unten bei Methode B.

II. Ausführung.

1. Man stellt eine zur Gerbstoffbestimmung geeignete wässerige Lösung des Gerbematerials dar und nimmt bei Bestimmung der Menge der Substanz, deren Gerbstoffgehalt man in Lösung bringen will, darauf Rücksicht, dass man eine Flüssigkeit bekommt, welche im Liter etwa 0,5 bis 1,0 Grm. Gerbstoff enthält.

Man wird somit von

Fichtenrinde	etwa	10 bis 15 Grm.
Eichenrinde	etwa	8 bis 10 Grm.
Holz der Edelkastanie . . .	etwa	6 bis 8 Grm.
Valonea	etwa	3 bis 4 Grm.
Sumach	etwa	6 bis 8 Grm.

*) Nach im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen führte das Mahlen des getrockneten Präparates besser zum Ziele.

abwägen. Die zerkleinerten Vegetabilien werden mindestens viermal mit Wasser ausgekocht und die Flüssigkeit auf 1 Liter gebracht. Bei Hölzern, z. B. dem der Edelkastanie, ist zu beachten, dass das Kochen jedesmal wenigstens 15 Minuten lang fortgesetzt wird, weil Hölzer schwieriger ausgelaugt werden.

Liegen Extracte vor, deren Gerbstoffgehalt man ja in der Regel annähernd kennt, so lässt sich die Menge auch leicht schätzen, welche man zu 1 Liter zu lösen hat, um eine Flüssigkeit von oben angegebener Concentration zu erhalten.

Sind die Auszüge klar oder klären sie sich beim Stehen, so sind dieselben zur Untersuchung direct brauchbar, im anderen Falle müssen genügende Quantitäten durch trockne Filter abfiltrirt werden. Verwendet man die Auszüge trüb, so erhält man etwas höhere Resultate, welche ich aber für unrichtig erklären muss, weil die suspendirten organischen Stoffe auch übermangansaures Kali in Anspruch nehmen*).

Enthalten gerbstoffhaltige Auszüge Pectinkörper, so müssen diese, wenn richtige Resultate erhalten werden sollen, zuerst abgeschieden werden, weil, wie Julius Löwe**) zuerst nachgewiesen hat, durch die die Gerbsäure fällenden Präparate (insbesondere Hautpulver und wohl auch Knochenpräparat, Hornschläuche) auch die Pectinkörper ausgefällt werden. Zu dem Ende verdampft man nach Löwe die Auszüge, z. B. den der Eichenrinde, welcher stets Pectinkörper enthält, unter Zusatz eines Tropfens Essigsäure im Wasserbade zur Trockne, extrahirt den Rückstand mit starkem Weingeist (welcher die Gerbsäure löst, die Pectinkörper aber zurücklässt), verdampft die weingeistige Lösung wieder im Wasserbade, bis der Alkohol vollständig entfernt ist und nimmt den Rückstand dann mit Wasser auf.

2. Man stellt den Wirkungswerth der Lösung des übermangansauren Kalis mittelst Eisens oder Oxalsäure fest, vergleiche Bd. I, S. 275 und 277.

3. Man misst 20 CC. der Indigolösung ab, setzt 1 Liter Wasser zu, stellt das die Flüssigkeit enthaltende Becherglas in eine weisse Porcellanschale und lässt alsdann — am bequemsten aus einer mit Glashahn versehenen Bürette — in einem Zeitraume von etwa vier Minuten unter stetem Umrühren von der Lösung des übermangansauren Kalis tropfenweise zufliessen. Die tiefblaue Lösung geht nach und nach in Dunkelgrün, dann in Hellgrün über, später nimmt sie einen gelbgrünlichen Farbenton an, aus welchem der nächste Tropfen der Chamäleonlösung

*) Bei in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen wurden beispielsweise folgende Unterschiede gefunden: Bei einem Eichenrindenextract unter Anwendung der filtrirten Lösung 26,04, bei Anwendung der unfiltrirten 27,52 Proc. Eichengerbstoff und bei einem Tannin enthaltenden Extract unter Anwendung der filtrirten Lösung 12,53, unter Anwendung der unfiltrirten 13,66 Proc. Tannin.

**) Zeitschr. für analyt. Chem. 4. 368.

den letzten grünlichen Schimmer zum Verschwinden bringt. Es empfiehlt sich, zum scharfen Erkennen der Endreaction gegen Ende die Lösung des übermangansauren Kalis in einzelnen, sich langsam folgenden Tropfen zuzusetzen. Tritt der Uebergang des gelbgrünlichen Farbentons in reines Gelb nicht scharf ein, so war der Indigocarmin nicht rein genug, namentlich nicht frei von Indigoroth. Die Lösung kann in dem Falle zu irgend genauen Bestimmungen nicht benutzt werden. Gebraucht man zu 20 CC. Indigolösung etwa ebenso viel der Chamäleonlösung, so ist die Concentration der Indigolösung richtig, gebraucht man viel mehr oder weniger, so muss die Indigolösung entsprechend verdünnt oder derselben eventuell noch Indigocarmin zugesetzt und dann ihre Beziehung zur Chamäleonlösung neu festgestellt werden. Die gelb gewordene Flüssigkeit hebt man zum Vergleiche auf.

4. Man bringt zu 1 Liter Wasser 20 CC. der Indigolösung und 10 CC. des Gerbstoffauszuges, und fügt alsdann in einem Zeitraum von etwa vier Minuten Chamäleonlösung zu, bis die Flüssigkeit dasselbe reine Gelb zeigt, welches man bei der Stellung des Chamäleons auf Indigolösung in 3 erhalten hat. Verbraucht man hierbei wesentlich mehr als 30 CC. Chamäleon, so war die verwendete Menge des Gerbstoffauszuges zu gross. Man wiederholt alsdann den Versuch mit einer entsprechend kleineren Zahl von Cubikcentimetern und erfährt, nachdem man die dem Indigo entsprechende Menge Chamäleon in Abzug gebracht hat, die Menge Chamäleonlösung, welche der Summe der Gerbsäure und Nichtgerbsäure entspricht.

5. Man befeuchtet in einem Kölbchen 5 Grm. extrahirte Knochen oder Hornschläuche mit genau 50 CC. Wasser, setzt dann 50 CC. der Gerbsäure enthaltenden Flüssigkeit zu, verstopft, lässt unter häufigem Umschütteln 24 Stunden stehen, filtrirt etwas Flüssigkeit ab und überzeugt sich zunächst, ob alle Gerbsäure ausgefällt ist. Es geschieht dies, indem man die abfiltrirte Probe durch Abdampfen concentrirt und klare, mit Kochsalz gesättigte Leimlösung zusetzt; entsteht noch ein Niederschlag, so fügt man zum Inhalte des Kölbchens eine weitere Menge extrahirter Knochen oder Hornschläuche und setzt die Digestion fort, bis der Zweck erreicht ist. Ist alle Gerbsäure ausgefällt, so filtrirt man, misst 40 CC., entsprechend 20 CC. der Gerbsäure enthaltenden Flüssigkeit, ab, fügt 20 CC. der Indigolösung und 1 Liter Wasser zu und dann wie oben Chamäleonlösung, bis die Flüssigkeit rein gelb geworden. Man erfährt so die Menge Chamäleon, welche der Nichtgerbstoff in 20 CC. und durch Halbirung wie viel der in 10 CC. des Auszuges in Anspruch nimmt und somit aus der Differenz die dem Gerbstoff entsprechende Menge übermangansauren Kalis.

Ein Beispiel diene zur Erläuterung:

10 Grm. Kastanienholz lieferten 1000 CC. Auszug.

100 CC. Chamäleonlösung entsprechen 0,1819 krystallisirter Oxalsäure.

20 CC. Indigolösung verlangen 21 CC. Chamäleonlösung.

20 CC. Indigolösung + 10 CC. Kastanienholzauszug erfordern 32 CC. Chamäleon. Zieht man davon die der Indigolösung entsprechenden 21 CC. ab, bleiben für Gerbsäure und Nichtgerbsäure 11 CC.

5 Grm. extrahirte Knochen + 50 CC. Wasser + 50 CC. Kastanienholzauszug lieferten ein gerbstofffreies Filtrat, von dem 40 CC. (= 20 CC. des Auszuges) + 20 CC. Indigolösung erforderten 22,6 CC. Chamäleon, somit nahm der Nichtgerbstoff in 20 CC. Auszug in Anspruch 22,6 — 21 = 1,6 CC. und der in 10 CC. = 0,8 CC.

Zieht man nun diese 0,8 CC. von den oben erhaltenen 11 CC. ab, so bleiben für Gerbsäure in 10 CC. des Auszuges 10,2 CC. Chamäleonlösung.

III. Berechnung.

Durch Neubauer's Versuche ist festgestellt, dass 63 Grm. krystallisirte Oxalsäure (somit auch 56 Thle. Eisen im Zustande des Oxyduls) und 41,57 Grm. Tannin gleiche Mengen Chamäleonlösung zersetzen, sich also in diesem Sinne äquivalent sind*). Enthielten nun die Gerbstoff enthaltenden Substanzen denselben Gerbstoff wie die Galläpfel, d. h. Tannin, so liesse sich aus den in II. erhaltenen Zahlen, d. h. aus der zur Oxydation des Gerbstoffs erforderlichen Menge Chamäleonlösung, der Gerbstoff leicht berechnen und in Procenten ausdrücken. Da aber die verschiedenen Gerbmaterialien in der Regel nicht Tannin, sondern andere Gerbstoffe enthalten, welche man im reinen Zustande noch so gut wie nicht kennt und von denen man keineswegs weiss, in welchem Verhältniss sie übermangansaures Kali zersetzen, so beruht es lediglich auf einer Art Uebereinkunft, dass man trotzdem den Gerbstoffgehalt gewisser Gerbmaterialien aus der verbrauchten Menge übermangansauren Kalis nach obigem Aequivalentverhältniss zu berechnen pflegt. Man findet z. B. nach dieser Uebung in dem in II. angeführten Beispiele in dem angewandten Kastanienholz 12,24 Proc. Gerbstoff und zwar nach folgender Berechnung:

100 CC. Chamäleonlösung entsprechen 0,1819 Grm. Oxalsäure, somit — nach dem Verhältniss 63 : 41,57 — 0,120 Grm. Tannin. 1 CC. entspricht somit 0,0012 Grm. Tannin. Zur Oxydation der Gerbsäure in 10 CC. Kastanienholzauszug waren erforderlich 10,2 CC. Chamäleon, welche somit 10,2 × 0,0012 Grm. = 0,01224 Grm. Tannin entsprechen. Enthalten aber 10 CC. Kastanienholzauszug 0,01224 Grm. Tannin, so

*) Ich verfehle nicht anzuführen, dass das angegebene Verhältniss von Ulbricht (Annalen der Oenologie, 3. 63) wie von Oser (Sitzungsber. der mathem.-naturwissenschaftl. Classe der k. Akademie in Wien, 72. 186) bestätigt, dagegen neuerdings von Councler und Schröder (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin, 15. 1373, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 274) in Zweifel gezogen worden ist. Die letzteren fanden das Verhältniss 63 : 34,25.

enthalten 1000 CC. 1,224 Grm. Diese stammen her aus 10 Grm. Kastanienholz, also enthalten 100 Grm. 12,24 Grm. Gerbstoff.

Ich wiederhole es, diese und jede analoge Berechnung hat keine wissenschaftliche Grundlage und die darauf basirte Angabe des Gerbstoffgehaltes in Procenten besagt in Wirklichkeit nichts Anderes als der Gerbstoff in 100 Grm. des betreffenden Kastanienholzes reducire so viel Chamäleonlösung wie 12,24 Grm. Tannin, vorausgesetzt, dass man das Verhältniss 63 Oxalsäure : 41,57 Tannin bei der Berechnung zu Grunde legt.

Ebenso wie Neubauer u. A. für Tannin, so hat Oser*) für Eichengerbsäure das Verhältniss zu bestimmen gesucht, in welchem diese — Chamäleonlösung gegenüber — der Oxalsäure äquivalent ist. Er fand, dass 63 krystallisirte Oxalsäure und 62,32 Eichengerbsäure gleichviel übermangansaures Kali entfärben, hält aber selbst die letztere Zahl noch keineswegs für zuverlässig. Simand fand bei vorläufigen Versuchen das Verhältniss 63 : 60,11.

Es bedarf keiner Auseinandersetzung, welche Differenzen daraus entstehen müssen, wenn bei Berechnung des Gerbstoffes in einem Gerbmaterial, z. B. im Kastanienholz, von einer Seite das Neubauer'sche Verhältniss 63 : 41,57, von einer zweiten das von Councler und Schröder angegebene 63 : 34,25, von einer dritten aber das für Eichengerbsäure ermittelte 63 : 62,32 oder 63 : 60,11 zu Grunde gelegt wird, und ist es daher immer nothwendig, nicht nur das Resultat, sondern auch das Verhältniss zwischen Oxalsäure und Gerbsäure anzugeben, welches bei der Berechnung benutzt worden ist.

B. Methode von K. Hammer**).

§. 280.

Dieses 1860 in meinem Laboratorium ausgearbeitete Verfahren gibt, wenn es sich um Tanninlösungen handelt, bei genauem Arbeiten durchaus zuverlässige und genaue Resultate, ist einfach in der Ausführung und für wissenschaftliche wie technische Zwecke gleich geeignet, vergleiche auch Fr. Gauhe***), W. Hallwachs†), Th. Salzer††), Fr. Kathreiner†††), Procter und Hewitt*†). — Neubauer*††) be-

*) Sitzungsber. der mathematisch-naturwissenschaftl. Classe der k. Akademie in Wien. 72. 186.

**) Journ. f. prakt. Chem. 81. 159.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 128.

†) Daselbst 5. 231.

††) Daselbst 7. 70.

†††) Daselbst 18. 113.

*†) Daselbst 18. 115.

*††) Daselbst 10. 2.

diente sich dieser Methode zur Bestimmung des Tanningehaltes der Lösung, mit Hülfe deren er das Verhältniss ermittelte, in welchem Oxalsäure und Tannin Chamäleonlösung gegenüber äquivalent sind.

Handelt es sich um Lösungen anderer Gerbstoffe, so kann der Methode vorgeworfen werden, dass man nicht wisse, ob die Beziehungen zwischen Gehalt und specifischem Gewicht anderer Gerbstofflösungen übereinstimmen mit den für Tanninlösung ermittelten, ein Vorwurf, der aller Wahrscheinlichkeit nach nicht erheblich ins Gewicht fällt, aber doch nur dadurch ganz beseitigt werden kann, dass diese Beziehungen auch für die Lösungen anderer Gerbstoffe experimentell festgestellt werden.

Bei Gerbstofflösungen, welche zugleich Pectinkörper enthalten, muss, wie Jul. Löwe*) gezeigt hat, die ursprüngliche Hammer'sche Vorschrift modificirt werden, wenn richtige Resultate erhalten werden sollen, eine Thatsache, auf welche ich unten zurückkommen werde.

a. Princip. Bestimmt man das specifische Gewicht einer auch andere gelöste Substanzen enthaltenden Gerbsäurelösung, entfernt dann den Gerbstoff allein und zwar so, dass hierbei die Flüssigkeit weder verdünnt, noch sonst irgend verändert wird, und bestimmt schliesslich das specifische Gewicht wieder, so muss die Abnahme des specifischen Gewichtes proportional sein dem vorhandenen Gehalte an Gerbsäure. Es bedarf alsdann nur einer genauen Tabelle, welche die Beziehungen zwischen dem Gehalte und dem specifischen Gewichte der Gerbstofflösungen von verschiedener Concentration erkennen lässt, um aus der gefundenen Differenz den Gerbstoffgehalt der Lösung sogleich zu ermitteln.

b. Erfordernisse. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes bedient man sich entweder eines Pyknometers (Band II. Seite 617) oder eines feinen Aräometers, welches entweder die specifischen Gewichte von 1 bis 1,0201 oder die diesen bei reinen Auflösungen von Gerbstoff in Wasser entsprechenden Gerbstoffgehalte (siehe die unten folgende Tabelle) angibt.

Zur Entfernung des Gerbstoffs aus seinen Lösungen wurde von Hammer das Pulver der zum Gerben vorbereiteten thierischen Haut, sogen. Blösse, empfohlen. Die Blösse wird zunächst durch Auswaschen mit Wasser erschöpft, auf einem Brette ausgespannt, in gelinder Wärme getrocknet und mit Hülfe einer rauhen Feile in grobes Pulver verwandelt, welches in wohl verschlossenem Gefässe zum Gebrauche aufbewahrt wird. — Statt der Blösse kann man sich — und zwar mit noch besserem Erfolge — der Bd. II, S. 620 und 621 genannten Präparate, des leimgebenden Gewebes der Knochen oder der Hornschläuche, bedienen, weil diese an Wasser weniger lösliche Substanzen abgeben als die Blösse, vergl. die Anmerkung Bd. II, S. 620. 4 Thle. Hautpulver, Knochenpräparat oder Hornschläuche genügen, um 1 Thl. Gerbstoff aus einer Flüssigkeit zu entfernen. Zum Gebrauche werden die Präparate nach dem Abwägen in Wasser ein-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 368.

geweicht und hierauf ausgepresst, damit das anhängende Wasser die Lösung, mit welcher die Präparate in Berührung gebracht werden sollen, nicht merklich verdünnen kann. — Will man den kleinen hierdurch entstehenden Fehler ganz vermeiden, so kann man das ausgepresste Präparat wieder wägen, so die Menge des von demselben aufgenommenen Wassers feststellen und später in Rechnung bringen *).

Die Beziehungen zwischen Tanningehalt und specifischem Gewicht ergeben sich aus folgender Tabelle, welche man — wie dies bisher stets geschehen — auch für andere Gerbstofflösungen gelten lassen muss, bis für solche besondere Tabellen ausgearbeitet sein werden.

Procente an Tannin	Spec. Gew. bei 15° C.	Procente an Tannin	Spec. Gew. bei 15° C.	Procente an Tannin	Spec. Gew. bei 15° C.
0,0	1,0000	1,7	1,0068	3,4	1,0136
0,1	1,0004	1,8	1,0072	3,5	1,0140
0,2	1,0008	1,9	1,0076	3,6	1,0144
0,3	1,0012	2,0	1,0080	3,7	1,0148
0,4	1,0016	2,1	1,0084	3,8	1,0152
0,5	1,0020	2,2	1,0088	3,9	1,0156
0,6	1,0024	2,3	1,0092	4,0	1,0160
0,7	1,0028	2,4	1,0096	4,1	1,0164
0,8	1,0032	2,5	1,0100	4,2	1,0168
0,9	1,0036	2,6	1,0104	4,3	1,0172
1,0	1,0040	2,7	1,0108	4,4	1,0176
1,1	1,0044	2,8	1,0112	4,5	1,0180
1,2	1,0048	2,9	1,0116	4,6	1,0184
1,3	1,0052	3,0	1,0120	4,7	1,0188
1,4	1,0056	3,1	1,0124	4,8	1,0192
1,5	1,0060	3,2	1,0128	4,9	1,0196
1,6	1,0064	3,3	1,0132	5,0	1,0201

c. **Ausführung.** Man sorgt zunächst, dass man den zu bestimmenden Gerbstoff in eine klare und nicht zu verdünnte Lösung bekommt.

*) Th. Salzer (Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 71) erhielt keine merklich abweichenden Resultate, als er dieselbe Gerbstofflösung einmal mit bei 100° C. getrocknetem, das andere Mal mit befeuchtetem und gelinde ausgepresstem Hautpulver behandelte. Dadurch, dass er bei 100° getrocknetes Hautpulver anwandte, dasselbe nach Aufnahme des Gerbstoffes sorgfältig auswusch, auf doppeltem Filter sammelte, bei 100° trocknete und wieder wog, erhielt er aus der Gewichtszunahme eine (befriedigend übereinstimmende) Controle der aus der Abnahme der specifischen Gewichte ermittelten Werthe.

Rinden oder dergl. kocht man daher im zerkleinerten Zustande zunächst mit Wasser aus und erschöpft sie hierauf vollständig in einem Verdrängungsapparate, — eingetrocknete Pflanzensäfte reibt man mit Wasser in einer Reibschale ab, filtrirt durch Leinwand und wäscht den Rückstand gut aus. Aus 1 Thl. Substanz stellt man etwa 10 Thle. Lösung dar. Ist die nach vollständiger Erschöpfung erhaltene Flüssigkeit zu verdünnt, so muss sie durch Abdampfen concentrirt werden. Man trage Sorge, dass man etwa 200 bis 500 CC. Lösung von geeigneter Concentration erhält. Enthält der Auszug Pectinkörper, so müssen dieselben zunächst entfernt werden. Man bedient sich dazu der Bd. II, S. 622 beschriebenen Methode von Jul. Löwe.

Die zur weiteren Behandlung geeignete Gerbstofflösung wird nun zunächst gewogen. Der einfacheren Rechnung halber bringt man zweckmässig das Gewicht der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf eine runde Zahl von Grammen, mischt alsdann die Lösung gleichförmig und bestimmt ihr specifisches Gewicht mit Pyknometer oder Aräometer. Bei Anwendung des letzteren achte man darauf, dass der Cylinder trocken oder mit einem Theilchen der zu prüfenden Flüssigkeit ausgespült sei, — dass sich keine Luftbläschen an der Spindel befinden, und dass man beim Ablesen das Auge mit dem unteren Rande des Meniscus der Flüssigkeit in eine Ebene bringt.

Man wägt nunmehr in einem trockenen oder mit der gerbsäurehaltigen Flüssigkeit ausgespülten Kolben etwas mehr von derselben ab, als man braucht, um den Cylinder des Aräometers, beziehungsweise das Pyknometer, zu füllen, setzt die vierfache Menge des aus dem gefundenen specifischen Gewichte für die abgewogene Flüssigkeitsmenge berechneten Gerbstoffs an Hautpulver, Knochenpräparat oder Hornschläuchen zu, verschliesst den Kolben mit einem Korke, schüttelt einige Zeit hindurch tüchtig und lässt dann unter jeweiligem Umschütteln 24 Stunden stehen *). Die Abwägungen der Fällungsmittel und der damit auszufällenden Flüssigkeit brauchen nur annähernd zu sein. — Man filtrirt jetzt die vom Gerbstoff befreite Lösung durch ein leinenes Tuch geradezu in den Cylinder des Aräometers oder das Pyknometer und bestimmt wiederum das specifische Gewicht.

War das Aräometer ein Gerbstoffprocent-Aräometer, so bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung; — gab dagegen das Aräometer das specifische Gewicht an, oder bestimmte man dies mittelst eines Pyknometers, so addirt man zu der Differenz der specifischen Gewichte die Zahl 1 und sucht für die so erhaltene Zahl den entsprechenden Procentgehalt an Gerbstoff in der Tabelle. — Kennt man aber so den Gehalt der Lösung an Gerbstoff

*) Nach Hammer ist die Fällung des Gerbstoffes schon nach kurzem Schütteln beendigt; die bei der modificirten Löwenthal'schen Methode gemachten Erfahrungen lassen aber doch eine längere Einwirkung als räthlich erscheinen.

in Procenten, so lässt sich auch sogleich der Gerbstoffgehalt der ihrem Gewichte nach bekannten Gesammtlösung, oder, was dasselbe ist, der Gerbsäuregehalt der untersuchten Menge der zu prüfenden Substanz durch die einfachste Berechnung finden.

d. Beispiel. Von 40 Grm. Eichenrinde wurden 500 Grm. Lösung erhalten. Bei 15° C. gab das Aräometer als scheinbaren Gerbsäuregehalt 1,7 Procent oder ein specif. Gewicht von 1,0068 an. Es wurden jetzt 200 Grm. der Flüssigkeit abgewogen und, entsprechend ihrem scheinbaren Gerbstoffgehalt von 1,7 Proc. oder 3,4 Grm., die vierfache Menge Hautpulver, also 13,6 Grm., nachdem solches eingeweicht und abgepresst war, zugesetzt. Nach der Filtration ergab das Aräometer einen scheinbaren Gerbsäuregehalt von 0,8 oder ein specif. Gewicht von 1,0032. — Die Differenz der beiden Bestimmungen 1,7 und 0,8 ist gleich 0,9. Also enthielt die Lösung 0,9 Procent Gerbstoff. Enthielten aber 100 Grm. 0,9 Grm., so waren in den 500 Grm. 4,5 Grm. enthalten. Diese stammten her von 40 Grm. Eichenrinde, folglich betrug deren Gehalt in Procenten 11,25 Grm. — Zu gleichem Resultate gelangt man natürlicherweise auch, wenn man die Differenz der specifischen Gewichte zur Grundlage der Berechnung nimmt. Sie betrug 1,0068 — 1,0032, somit 0,0036. Addirt man hierzu 1, so erhält man 1,0036, entsprechend — siehe die Tabelle — 0,9 Proc.

C. Gewichtsanalytische Modification der Hammer'schen Methode.

§. 281.

Wie leicht einzusehen, kann man unter Benutzung des Hammer'schen Princips die Gerbsäure auch gewichtsanalytisch bestimmen. Diese Modification ist zuerst von A. Muntz und Ramspacher*) und neuerdings wieder von Simand**) vorgeschlagen worden. Der letztere benutzte sie, um die Verhältnisse zu controliren, in welchen Tannin und Eichengerbsäure übermangansaurem Kali gegenüber der Oxalsäure oder dem zu Oxydulsalz gelösten Eisen äquivalent sind.

Zur Ausführung bereitet man zunächst Auszüge wie bei der Hammer'schen Methode (welche auch, wie bei dieser, von Pectinkörpern frei sein müssen).

Man dampft alsdann eine geeignete Menge (Simand verwandte 100 CC.) in einer gewogenen Platinschale ein, trocknet den Rückstand bei 100° C. bis zu constantem Gewichte, wägt, äschert ein, zieht die

*) Compt. rend. 79. 380, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 462.
**) Dingler's polyt. Journ. 246. 41, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 598.

Mineralbestandtheile von dem Rückstande ab und findet so die Gesammtmenge der gelösten organischen Substanzen.

Man bringt ferner eine gleiche Menge des Gerbstoff enthaltenden Auszuges mit der erforderlichen Menge Hornschläuchen (siehe oben) zusammen und lässt — um alle Gerbsäure zu fällen — 24 Stunden einwirken. Nach dieser Zeit filtrirt man, wäscht vollständig aus, dampft das Filtrat wie oben ein, trocknet bei 100° C., äschert ein, zieht die Mineralstoffe vom Gesammtgewicht des Rückstandes ab und findet so die Menge derjenigen Stoffe, welche von Hornschläuchen nicht aufgenommen wurden (Nichtgerbstoff). Zieht man endlich diese von der ersterhaltenen Summe des Gerbstoffs und Nichtgerbstoffs ab, so ergibt die Differenz die Menge des Gerbstoffs.

D. Sonstige Methoden zur Bestimmung des Gerbstoffs.

Da es dem Zwecke dieses Werkes nicht entsprechen kann, die zahlreichen sonstigen Methoden aufzuführen, welche in älterer und neuerer Zeit zur Bestimmung der Gerbsäure in Vorschlag und Anwendung gekommen sind, so verweise ich in Betreff derselben auf meine Zeitschrift für analytische Chemie 1. 103, 104, — 2. 137, 287, 419, — 3. 484, — 5. 1, 455, 456, — 10. 1, — 13. 243, — 14. 204, — 15. 112, — 16. 123, — 18. 112, — 21. 414, 552.

Kritische oder wenigstens theilweise kritische Arbeiten über die Methoden zur Bestimmung des Gerbstoffs haben geliefert: Fr. Gauhe (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 122), — Hallwachs (daselbst 5. 231), — Th. Salzer (daselbst 7. 70), — C. O. Cech (daselbst 7. 130), — Ph. Büchner (daselbst 7. 139), — Neubauer (daselbst 10. 1), — Günther (daselbst 10. 354), — Kathreiner (daselbst 18. 113) u. A.

IV. Bestimmung des Anthracens.

§. 282.

Seit die Darstellung des Alizarins aus Anthracen einen Gegenstand grossartigen Fabrikbetriebes darstellt, ist die Bestimmung des Anthracens im Rohanthracen in den chemischen Laboratorien eine sich oft wiederholende Aufgabe geworden. Aus der von E. Luck im Laboratorium von Meister, Lucius und Brüning in Höchst ausgearbeiteten und 1873 zuerst veröffentlichten Methode*), welche auf der Ueberführung des Anthracens in Anthrachinon beruht, hat sich allmählich das Verfahren entwickelt, welches im October 1876 von Meister, Lucius und Brüning mitgetheilt worden ist**) und gegenwärtig allgemein angewandt

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 347 und 13. 251.

**) Daselbst 16. 61.

wird. Ich halte es für zweckmässig, dasselbe hier mitzutheilen und die Erfahrungen hinzuzufügen, welche im hiesigen Laboratorium gemacht worden sind und sich als zweckentsprechend erwiesen haben.

1. Vor Allem gilt es eine gleichförmige Probe zu haben und bei Herstellung einer solchen darauf Bedacht zu nehmen, dass sich durch Verflüchtigung anhaftender flüchtiger Kohlenwasserstoffe die Probe nicht verändert. Man entleere daher das Rohanthracen in eine Schale, mische es, eventuell nach Zerdrückung etwa vorhandener grösserer Klumpen, mit einem Spatel oder Kartenblatt rasch und bringe es in ein mit Glasstopfen versehenes Glas. Das Abwägen der zur Analyse zu verwendenden Proben geschieht in verschlossenen Röhrchen, welche nach dem Ausschütten des Anthracens zurückgewogen werden. Zu jeder Analyse verwendet man etwa 1 Grm. (0,97 — 1,03 Grm.).

2. Das abgewogene Anthracen wird in eine etwa 500 CC. fassende Kochflasche gebracht und mit 45 CC. Eisessig übergossen. Die Kochflasche hat einen doppelt durchbohrten Stopfen, dessen eine Bohrung eine mit Glashahn und unten mit enger Oeffnung versehene Trichterröhre trägt, während die andere durch eine in stumpfem Winkel gebogene Glasröhre mit einem Rückflusskühler in Verbindung steht. Man erhitzt jetzt den Kolbeninhalt zum Sieden und erhält ihn darin, während man aus dem Trichterrohr eine Auflösung von 15 Grm. Chromsäure*) in 10 CC. Eisessig und 10 CC. Wasser so langsam zutropfen lässt, dass diese Operation 2 Stunden in Anspruch nimmt. Nach Beendigung des Chromsäurezusatzes erhält man den Inhalt der Kochflasche noch weitere 2 Stunden im Sieden.

3. Die Kochflasche wird 12 Stunden stehen gelassen. Ihrem Inhalt werden nun 400 CC. kaltes Wasser zugesetzt, dann bleibt sie wiederum 3 Stunden stehen. Das ausgeschiedene Anthrachinon sammelt man nun auf einem Filter, wäscht es zunächst mit kaltem Wasser, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagirt, dann mit etwa 200 CC. kochender verdünnter Kalilauge, welche 1 Procent Kalihydrat enthält, und zuletzt mit reinem heissem Wasser, bis das ablaufende nicht mehr alkalisch reagirt.

4. Man spritzt nun das Anthrachinon mit Hülfe eines feinen, kräftigen Wasserstrahls in eine Platinschale von annähernd bekanntem Gewicht und breitet hierbei, um den Zweck vollständig zu erreichen, das Filter zuletzt auf einer Glasplatte aus, verdampft auf dem Wasserbade, trocknet bei 100° C., wägt das erhaltene, noch nicht reine Anthrachinon annähernd, übergiesst es mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure von 68° B. = 1,86 spec. Gew. und erhitzt damit 10 Minuten lang im Wasserbad-Trockenkasten (Bd. I, S. 55, Fig. 31), dessen Wasser im vollen Sieden zu erhalten ist.

*) Dieselbe ist nach der Methode von Fritzsche mittelst reiner Schwefelsäure darzustellen.

5. Die erhaltene Anthrachinonlösung giesst man in eine flache Porcellanschale aus und lässt diese wie auch die Platinschale, in welcher kleine Antheile der Lösung zurückgeblieben sind, an einem feuchten Orte zum Zwecke der Wasseranziehung 12 Stunden lang stehen. Nach dieser Zeit spült man die Platinschale mit Hülfe von 200 CC. kalten Wassers in die Porcellanschale aus, filtrirt das Anthrachinon ab, wäscht es erst mit kaltem Wasser aus, bis das ablaufende nicht mehr sauer reagirt, dann mit etwa 200 CC. kochender verdünnter Kalilauge (welche 1 Procent Kalihydrat enthält) und zuletzt wieder mit heissem Wasser, bis das ablaufende nicht mehr alkalisch reagirt.

6. Das ausgewaschene Anthrachinon wird jetzt in eine Platinschale gespritzt, auf dem Wasserbade verdampft und der Rückstand bis zu constantem Gewichte bei 100° C. getrocknet. Man erhitzt dann die Schale vorsichtig, so dass das Anthrachinon sich vollständig, aber ohne sich zu entzünden, verflüchtigt und wägt die etwas Asche und Kohle enthaltende Schale wieder. Die Differenz der Wägungen ergibt das Anthrachinon-Gewicht, aus dem man durch Multiplication mit 0,856 das Anthracen erhält.

III. Bestimmung der in den Pflanzen enthaltenen unorganischen Substanzen*).

---

§. 283.

Seitdem durch die Ergebnisse der Agriculturchemie der Satz festgestellt wurde, dass zur Entwickelung jeder Pflanze gewisse unorganische Bestandtheile erfordert werden, ist ein Streben rege geworden, die für

*) Da die Bestimmung der in thierischen Substanzen enthaltenen unorganischen Substanzen nicht so häufig vorgenommen zu werden pflegt, als die Bestimmung der in Pflanzen vorkommenden, indem sie fast nur Zwecken der Wissenschaft, weniger solchen der Praxis dient, habe ich die ausführliche Beschreibung derselben im Text weggelassen. Ich bemerke nur kurz, dass man sich im Allgemeinen derselben Verfahrungsweisen bedienen kann, welche im Texte angegeben sind. — Die Substanzen, welche schmelzen, erhitzt man zum Behufe der Einäscherung nach H. Rose erst in einer Platinschale unter Umrühren, bis sie ihren flüssigen Zustand verloren haben und die organische Materie der Hauptsache nach zerstört ist. Der grösstentheils verkohlte Rückstand wird dann in einen Platintiegel oder auch jetzt ohne Nachtheil in einen Thontiegel gebracht und mit gut aufgelegtem Deckel bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die so erhaltene Kohle verbrennt man mit Hülfe von Platinschwamm. — Auch die im Text beschriebene Strecker'sche Methode der Einäscherung unter Zusatz von Baryt eignet sich sehr gut für thierische Substanzen. — Ganz besonders gut gelingt aber die Einäscherung nach Slater (Chem. Gaz. 1855. 53), wenn man die Substanz mit reinem trockenem

die einzelnen Gewächse — namentlich die Culturpflanzen, und ferner die Unkräuter, weil diese Rückschlüsse auf die im Boden enthaltenen Bestandtheile gestatten — nothwendigen unorganischen Bestandtheile kennen zu lernen. — Diesen Zweck suchte man anfangs nur durch die Analyse der Asche zu erreichen, welche durch Verbrennen der ganzen Pflanzen, oder auch einzelner Theile derselben (z. B. der Samen) erhalten wurde. — Da man aber erkannt hat, dass hierdurch der Zweck nicht vollständig erreicht wird, indem beim Einäschern der Pflanzen einzelne unorganische Bestandtheile derselben verloren gehen müssen, andere verloren gehen können, so muss, wenn die Frage vollständig beantwortet werden soll, die Analyse der Asche (welche ja in vielen Fällen auch an und für sich Zweck sein kann) durch gesonderte Bestimmungen einzelner Elemente ergänzt werden; denn die sonst versuchten Methoden, den Zweck auf andere Weise zu erreichen, haben noch nicht in genügender Weise zum Ziele geführt*).

Im folgenden Abschnitte werde ich unter A. die Aschenanalyse, unter B. die ergänzenden Bestimmungen und unter C. die Zusammenstellung der Resultate besprechen.

A. Aschenanalyse.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die Aschen der Gewächse nur eine beschränkte Anzahl von Säuren und Basen enthalten, so lassen sich

und fein pulverisirtem Baryumhyperoxyd mischt und glüht. — Strecker macht in seiner Abhandlung (Annal. d. Chem. u. Pharm. 73. 370) darauf aufmerksam, dass die Asche thierischer Substanzen in manchen Fällen nicht unbedeutende Mengen von cyansauren Salzen enthält. Man zerstört dieselben am einfachsten, indem man die Aschen mit Wasser befeuchtet und hierauf allmählich zum Glühen erhitzt. In der Regel genügt ein einmaliges Befeuchten zur Verwandlung der cyansauren Salze in kohlensaure. Zum Behufe der Chlorbestimmung äschert man thierische Substanzen besonders zweckmässig unter Zusatz von kohlensaurem Natron (auf 50 Grm. der organischen Substanz 1,5 — 2,5 Grm.) ein (Behaghel von Adlerskron, Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 405); endlich mache ich darauf aufmerksam, dass — falls bei der Bestimmung des Phosphors und Schwefels die Gesammtmenge dieser Elemente sicher erhalten werden soll — die Methoden angewandt werden müssen, welche zur Bestimmung des Phosphors und Schwefels in organischen Substanzen geeignet und in §§. 188 u. 189 beschrieben sind. — Specielle Angaben über die Analyse der Asche thierischer Substanzen finden sich in der Abhandlung von F. Verdeil, über die Analyse der Asche des Blutes des Menschen und mehrerer Thiere (Annal. d. Chem. u. Pharm. 69. 89; — Pharmac. Centralbl. 1849, 198; — Liebig und Kopp, Jahresber. 1849, 598), sowie in der von Fr. Keller „über die Asche der Fleischbrühe und des Fleisches“ (Annal. d. Chem. u. Pharm. 70. 91; — Pharmac. Centralbl. 1849, 581; — Liebig u. Kopp, Jahresber. 1849, 599).

*) Caillat gibt an, es sei ihm gelungen, krautartigen Gewächsen (Klee, Luzerne, Esparsette) durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure die unorganischen Bestandtheile so vollständig zu entziehen, dass die leicht verbrennliche rückständige Masse auf 10 Grm. angewandten Vegetabils nur 18 bis 22 Milligramme aus Kieselsäure und Eisen-

zu ihrer Analyse allgemein anwendbare Verfahrungsweisen aufstellen, von denen ich, weil sie manche Besonderheiten darbieten und häufig angewandt werden, die mittheilen will, welche mir die einfachsten und besten scheinen. Dass ich mich dabei nicht auf eine ausführliche Kritik der sehr zahlreichen und wesentlich von einander abweichenden in Vorschlag gekommenen Methoden einlassen kann, ergibt sich aus dem Zwecke des Buches.

Die Stoffe, welche man allgemeiner verbreitet und in grösserer Menge in den Pflanzenaschen antrifft, sind folgende:

Basen:

Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, Manganoxyduloxyd; —

Säuren oder sie vertretende Körper:

Kieselsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor.

Ausserdem findet man manchmal Lithion, Rubidion, Strontian, Baryt, Kupferoxyd, Fluor, zuweilen Thonerde (z. B. in der Asche der Lycopodien in relativ grosser Menge), Jod, Brom, Cyanmetalle und cyansaure Salze (nur in der Asche sehr stickstoffhaltiger Körper), Borsäure, Schwefelmetalle, sowie Spuren von Zinkoxyd und auch wohl von anderen Oxyden schwerer Metalle. Von den hier genannten Stoffen sind die meisten unzweifelhaft bereits Bestandtheile der unzerstörten Vegetabilien gewesen, manche dagegen können als solche vorhanden gewesen, aber auch erst durch die Einäscherung entstanden sein, und gewisse endlich verdanken nur dem genannten Zerstörungsprocess ihre Entstehung. So können die schwefelsauren und ausnahmsweise selbst die kohlensauren Salze der Asche schon Bestandtheile der Pflanze gewesen sein, sie können sich aber auch erst durch Zerstörung von Salzen mit organischen Säuren und durch Verbrennen des in jeder Pflanze enthaltenen unoxydirten Schwefels gebildet haben, — so entstehen die Schwefelmetalle durch Einwirkung der Kohle auf schwefelsaure Salze bei mangelndem Luftzutritt, die Cyanmetalle durch Erhitzung stickstoffhaltiger Kohle mit kohlensauren Alkalien, die cyansauren Salze durch Oxydation der Cyanmetalle etc.

Die Mannigfaltigkeit dieser Bestandtheile und der Umstand, dass einige derselben in der Regel nur in sehr kleiner Menge zugegen sind, machen die Aufstellung allgemein passender Methoden zu einer nicht

---

oxyd bestehende Asche hinterlasse. Diese Behandlung liefere ausserdem eine grössere Menge von unorganischen Bestandtheilen, namentlich von Schwefelsäure, als man durch Einäscherung der Pflanze gewinnen könne. (Compt. rend. XXIX, 137. — Jahresber. von Liebig und Kopp, 1849, 601.) — Rivot, Beudant und Daguin (Compt. rend. 1853. 835; — Journ. f. prakt. Chem. 61. 135) schlagen Behandlung mit Kalilauge und Einleiten von Chlor vor, um die organischen Materien zu zerstören. Hier mögen auch die Versuche W. Knop's erwähnt werden, welcher die zur Pflanzenernährung erforderlichen Mineralsubstanzen dadurch zu ermitteln suchte, dass er Pflanzen in Lösungen von bekannten Gehalten vegetiren liess und den Gehalt der Lösungen nach beendigtem Versuche neuerdings feststellte.

ganz leichten Aufgabe, zumal man Grund hat, danach zu streben, dass die Methoden mit der nothwendigen Genauigkeit den Vortheil verbinden, einigermaassen schnell zum Ziele zu führen. —

Ich spreche nun zuerst von der Bereitung der zur Analyse zu verwendenden Asche, sodann von der Analyse derselben.

I. Bereitung der Asche.

§. 284.

Bei der Bereitung einer Asche sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

1) die zu verbrennenden Pflanzen oder Pflanzentheile müssen trocken, erforderlichenfalls entsprechend zerkleinert und frei sein von allen anhängenden Verunreinigungen;

2) die Asche muss möglichst wenig unverbrannte Theile enthalten;

3) durch den Process des Einäscherns dürfen, so weit möglich, keine wesentlichen Bestandtheile verloren gehen.

Um die erste Bedingung zu erfüllen, hat man demnach die betreffenden Pflanzen oder Pflanzentheile sorgfältig auszusuchen, zu reinigen, auch wenn nöthig zu zerschneiden und zu trocknen. Nicht immer gelingt es, anhängenden Sand oder Thon durch blosses Reiben und Bürsten zu entfernen; es ist dies namentlich bei kleinen Samenkörnern der Fall. — H. Rose gibt zu deren Reinigung folgende Vorschrift. Man übergiesst die Samen in einem Becherglase mit einer nicht zu grossen Menge destillirten Wassers, rührt einige Augenblicke mit einem Glasstabe gut um, bringt sie dann auf ein weitlöchigeres Sieb, das den feinen Sand durchlaufen lässt, die Samenkörner aber zurückhält. Diese Operation wiederholt man einige Male, lässt aber dabei die Körner nie lange mit dem Wasser in Berührung, weil aus ihnen sonst auflösliche Salze könnten ausgezogen werden. Man bringt dann den Samen auf ein leinenes Tuch und reibt ihn zwischen demselben, wodurch auch der feine an den Körnern haftende Sand fortgenommen wird. Der so gereinigte Samen ist fast völlig frei von fremden Beimengungen. Man trocknet ihn, um ihn später einäschern zu können. Das Umherspringen der Samen beim Erhitzen wird vermieden, wenn man sie zuvor quetscht.

Beim Zerschneiden muss man sich natürlich ganz reiner Messer oder Scheeren bedienen, und beim Trocknen ist zu beachten, dass die Pflanzentheile nicht durch Staub verunreinigt, auch nicht durch Saftverlust verändert werden.

Zur Erfüllung der zweiten und dritten Bedingung hat man vornehmlich ins Auge zu fassen, dass die Einäscherung bei möglichst niederer Temperatur (dunkler Rothglühhitze) und bei einem weder zu starken noch zu schwachen Luftzutritt vor sich gehe; denn ist der letztere zu stark, so werden leicht Theile der Asche fortgerissen, ist er zu gering,

so dauert die Einäscherung zu lange, auch finden leicht Reductionsprocesse statt, — glüht man zu stark, so schmelzen nicht allein die Chlormetalle, Carbonate und Phosphate der Alkalien und erschweren, indem sie die Kohle umhüllen, deren Verbrennung ausserordentlich, sondern es verflüchtigen sich auch leicht Chloralkalimetalle, auch kohlensaure Alkalien*) und selbst Phosphorsäure kann verloren gehen, indem, wie Erdmann zuerst gezeigt hat, saure Phosphate der Alkalien, mit Kohle geglüht, unter Reduction und Verflüchtigung eines Theiles des Phosphors in neutrale Salze übergehen. Einem Verluste an Chlor aber kann auch beim vorsichtigsten Einäschern nicht vorgebeugt werden; es entweicht vielmehr ein Theil desselben schon beim Verkohlen, weil die sauren Producte der trockenen Destillation der organischen Substanz Chlorwasserstoff austreiben, vergleiche H. Rose**), R. Weber***), Behaghel v. Adlerskron†). — Während man nun durch die Methode der Einäscherung und nöthigenfalls durch Vermischung der einzuäschernden Substanz mit kohlensaurem Natron, Baryt oder Kalk jedem Verlust an Chlor und Phosphorsäure vorbeugen kann, gelingt dies nicht in Betreff der Kohlensäure. Niemals wird man daher durch die Bestimmung der letzteren irgend einen sicheren Rückschluss auf Bestandtheile des Vegetabils machen können, indem sich nicht einmal der Satz als richtig erwies, dass kohlensaure Salze in der Asche einer (kohlensaure Salze nicht enthaltenden) Pflanze auf das Vorhandensein organisch-saurer Salze in dieser schliessen lassen; denn wie leicht können kohlensaure Alkalien durch Einwirkung von salpetersauren auf Kohle, oder durch Einwirkung der sauren Producte der trocknen Destillation der organischen Substanz auf Chloralkalimetalle und spätere Zersetzung der so entstandenen Alkaliverbindungen entstehen; auch bilden sich, wie Strecker gezeigt hat, kohlensaure Alkalien, wenn orthophosphorsaure mit einem grossen Ueberschuss von Zucker, beziehungsweise dessen Kohle, geglüht werden, während gleichzeitig pyrophosphorsaure Alkalien entstehen. Erwägt man dieses Factum und berücksichtigt man, dass umgekehrt pyrophosphorsaure Alkalien, mit kohlensauren stark geglüht, in orthophosphorsaure übergehen, so ergibt sich, dass das Vorhandensein orthophosphorsaurer oder pyrophosphorsaurer Salze in einer Asche ebenfalls abhängig sein kann von der Art, nach welcher dieselbe bereitet worden ist.

Ganz ungenau sind auch die Schlüsse, welche aus dem Schwefelsäuregehalt einer Asche gezogen werden können, selbst dann, wenn die Einäscherung unter Zusatz einer alkalischen Erde geschah. Die Pflanzen enthalten nämlich erstens Schwefelsäure in Form schwefelsaurer Salze, zweitens Schwefel in organischen Verbindungen, namentlich in den Eiweiss-

*) Vergl. Landolt, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 20, — A. Vogel, daselbst 7. 149.

**) Poggendorff's Annal. 80. 113.

***) Daselbst 81. 407.

†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 405.

körpern. Aeschert man richtig ein, so wird man die ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salze zwar vollständig erhalten, aber gewiss in vielen Fällen vermehrt durch solche, welche erst bei dem Processe der Einäscherung entstanden sind. Niemals aber lässt sich aus dem Schwefelsäuregehalt der Asche auch nur ein annähernder Schluss auf den Schwefelgehalt der Pflanze ziehen *).

Ich gehe jetzt zur Beschreibung der Methoden über, welche man zur Darstellung der Asche wählen kann.

1. Einäscherung in der Muffel oder im Tiegel.

Die Einäscherung in Muffeln, welche zuerst von Erdmann**), später von Strecker***) empfohlen worden ist, hat die früher übliche, wonach die Substanz in schief liegenden hessischen Tiegeln verbrannt wurde, fast ganz verdrängt.

Die Muffeln, welche man anwendet, sind von der Masse der hessischen Tiegel, etwa 25 Cm. tief, 17 Cm. breit, 12 Cm. hoch. Die Maassangaben beziehen sich auf die Dimensionen im Lichten. Die Muffeln befinden sich in Oefen, in welche sie von vorn eingesetzt werden. Sie haben kein Abzugsrohr und ihre Oeffnung wird durch einen mit Löchern versehenen Deckel lose verschlossen. Die so entstehende Luftcirculation genügt zu dem Verbrennen der verkohlten Substanz vollständig.

a. Man trocknet zunächst die einzuäschernde Substanz (etwa 100 Grm.) bei 100 oder 110° C. Saftige Wurzeln oder fleischige Früchte zerschneidet man zu dem Behufe und legt sie auf Glasplatten. Die getrocknete Substanz wägt man, bringt sie dann in einer flachen Platin- oder Porcellanschale (besser noch in einer flachen, gerade in die Muffel passenden Platin- oder Porcellankapsel) in die Muffel und erhitzt diese allmählich. Sobald keine brenzlichen Producte mehr entweichen, steigert man die Hitze ein wenig, aber nicht weiter als bis zu einer ganz gelinden, bei Tage nicht sichtbaren Rothglühhitze. Bei dieser Temperatur, bei welcher weder Kochsalz noch pyrophosphorsaures Natron schmilzt, verbrennt die Kohle unter schwacher Glüherscheinung, und es genügen 12 Stunden, um eine zur Analyse hinreichende Menge von kohlenfreier Asche zu erhalten. — Substanzen, welche sich zu dieser Art der Einäscherung nicht eignen, verkohlt man zuerst in einem grossen bedeckten Platin- oder auch hessischen Tiegel bei gelinder Rothgluth und verbrennt dann die verkohlte Masse in der Muffel. Umrühren der in der Einäscherung begriffenen Substanz ist in der Regel unzweckmässig, weil sie dadurch an Lockerheit verliert. Bei dieser Methode der Einäscherung verflüchtigt sich, nach Strecker, kein Kochsalz.

*) Vergl. Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. 101. 136 und 154.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 54. 353.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 73. 366.

Nach beendigter Verbrennung führt man aus Carbonaten durch Kohlensäureverlust entstandene Alkalien oder alkalische Erden, so weit möglich, wieder in neutrale, wasserfreie Carbonate über, wägt die erhaltene Asche, zerreibt und mischt sie und bringt sie zunächst in ein gut schliessendes Pulverglas.

Das Ueberführen der Alkalien oder alkalischen Erden in Carbonate kann bewirkt werden *α*) dadurch, dass man die Asche anfeuchtet, unter eine tubulirte Glocke stellt, durch den Tubulus Kohlensäure einleitet, längere Zeit stehen lässt und die Operation nach dem Umrühren der Asche eventuell wiederholt, — *β*) dadurch, dass man die Asche wiederholt mit kohlensaurem Wasser oder einer Lösung von kohlensaurem Ammon im Wasserbade verdampft. — Zuletzt trocknet man und erhitzt mässig, bis alles Wasser ausgetrieben ist. — Auf diese Weise werden Alkalien und Kalk (bei mit Barythydrat dargestellten Aschen, siehe unten 4, auch Baryt) in neutrale Carbonate übergeführt, nicht aber Magnesia, welche, wenn sie als solche in der Asche vorhanden war, auch in der mit Kohlensäure behandelten Asche, wenigstens theilweise, wieder als solche erhalten wird.

b. Handelt es sich um Einäscherungen in kleinem Maassstabe, so bedient man sich eines mittelst der Gas- oder Weingeistlampe zu erhitzenden, schief liegenden Platintiegels, der bis zu $^3/_4$ seiner Höhe in den Kreisausschnitt eines schwach gewölbten Deckels aus gebranntem Thon oder einer Scheibe von Asbestpappe möglichst schliessend eingesetzt ist. Mittelst eines Dreifusses mit einem kürzeren Fuss gibt man der Vorrichtung die entsprechende schiefe Stellung. Erhitzt man dann den Tiegel von unten, so wird durch die Flammengase der Zutritt der Luft in denselben nicht beeinträchtigt und die Einäscherung vollzieht sich somit ähnlich wie in einer Muffel [J. Löwe*), G. Lunge**)]. In Betreff der weiteren Behandlung der erhaltenen Asche vergl. a.

c. Hat man mit Vegetabilien zu thun, deren Asche reich an Alkalisalzen, namentlich Chlormetallen, und daher leicht schmelzbar ist, so ist es in der Regel vorzuziehen, die Substanz in einem Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur durch andauerndes Erhitzen zu verkohlen, sie dann mit Wasser zu behandeln, bis die löslichen Salze ausgezogen sind, den Rückstand zu trocknen und dann in der Muffel, in einer Platinschale oder in einem Platintiegel einzuäschern. Nachdem man die Asche des unlöslichen Theiles mit kohlensaurem Wasser oder kohlensaurem Ammon behandelt und gewogen hat (siehe oben a), verdünnt man die Lösung in der Art, dass man ebenso viele zehntel, halbe oder ganze Cubikcentimeter hat, als Milligramme Asche des unlöslichen Theiles, und nimmt später bei der Analyse zu den abgewogenen Mengen der letzteren die entsprechende Anzahl Cubikcentimeter der Lösung hinzu. Ich habe diesen Weg häufig mit entschiedenem Vortheil, zuerst bei Analyse der Asche der Wucher-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 223.

**) Taschenbuch für die Soda- etc. Fabrikation, Berlin bei F. Springer 1883, S. 83.

blume, einschlagen lassen *). Die Gesammtmenge der Asche erfährt man, indem ein abgemessener Theil der Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Wasser oder einer Lösung von kohlensaurem Ammon zur Trockne verdampft und der mässig erhitzte, wasserfreie Rückstand gewogen wird. Man berechnet alsdann den Theil aufs Ganze und zählt den Rückstand der Lösung dem Gewichte der Asche des unlöslichen Theiles zu.

2. Einäscherung in der Schale, mit Hülfe künstlichen Luftzuges, nach F. Schulze **).

a. Man verkohlt die bei 100° C. getrocknete, gewogene organische Substanz im Tiegel bei gelinder Rothglühhitze, bringt die Kohle in eine flache Platinschale, legt über dieselbe ein Dreieck von Platindraht und stellt auf dieses einen gewöhnlichen Lampencylinder, einen Marienglascylinder (oder auch einen hinlänglich weiten Retortenhals); den Cylinder kann man auch in einen Retortenhalter einspannen und ihn so über der Schale befestigen. Unter die Schale braucht man nur eine einfache Weingeistlampe oder eine kleine Gaslampe zu stellen. Durch den verstärkten Luftzug, welchen der Cylinder veranlasst und welchen man dadurch reguliren kann, dass man einen längeren oder kürzeren anwendet und ihn niedriger oder höher stellt, gelingt die Einäscherung bei der angegebenen niederen Temperatur selbst bei Getreidekörnern auf überraschende Weise ***). Nach vollendeter Einäscherung wägt man die Asche und verfährt wie in 1.

b. Bei an Alkalisalzen reichen Vegetabilien empfiehlt sich auch bei dieser Art der Einäscherung die in 1. c beschriebene Art der Ausführung.

3. Einäscherung mit künstlichem Luftzug, nach Hlasiwetz †).

Diese Methode erfordert ein einer Tabakspfeife nachgebildetes Gefäss von Silber, Platin oder Porcellan. Es ist für schwer verbrennliche Kohle cylindrisch, 21 Cm. lang, 4,5 Cm. weit, nach unten in eine Spitze ausgehend. Ein Siebboden von Platin mit 6 bis 8 kleinen Löchern verhindert, dass Kohle oder Asche herausfällt. Für leicht verbrennliche Kohlen gibt man dem Gefäss eine conische oder tiegelförmige Gestalt. Die Pfeife wird in den einen Tubus einer zweihalsigen Flasche luftdicht eingesetzt. Diese erste Woulff'sche Flasche ist nach üblicher Art mit einer zweiten und dritten und diese mit einem sehr grossen Aspirator (einem geräumigen Fasse) oder einer Wasserluftpumpe verbunden. Lässt

---

*) Journ. f. prakt. Chem. 70. 85.

**) Briefliche Mittheilung.

***) F. Schulze bedient sich dieses Mittels auch bei der gewöhnlichen Filtereinäscherung, indem er den Tiegel mit dem Filter in die Schale stellt.

†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 97. 244.

man aus dem Hahn des Fasses Wasser ausfliessen oder saugt man mittelst der Pumpe, so dringt die Luft durch die Pfeife ein und streicht durch das Wasser, mit dem die zweite und dritte Flasche nicht ganz bis zur Hälfte gefüllt sind. Man verkohlt die gehörig zerkleinerte organische Substanz in einem Porcellantiegel mit aufgesetztem Deckel. Sobald die Gase aufhören zu brennen, wirft man die schwach glühende Kohle durch einen Trichteraufsatz in die Pfeife und lässt sofort Wasser in schwachem Strahl ausfliessen oder saugt mässig. Die Aspiration ist so zu reguliren, dass das Verglühen regelmässig, aber bei nicht zu hoher Temperatur, erfolgt. Von Zeit zu Zeit schürt man die Masse mit einem Platindraht zusammen. Man erhitzt die Asche schliesslich noch kurze Zeit in einer Platinschale, um die letzten Kohletheilchen zu verbrennen. In dem Wasser der Woulff'schen Flaschen finden sich Spuren feuerbeständiger Salze, namentlich Chlormetalle, ferner Kohlensäure und Ammoniak. Sind jene wägbar, so bestimmt man sie.

4. Einäscherung in der Muffel unter Zusatz von Baryt, nach Strecker (a. a. O.).

Die organische Substanz wird bei 100° C. getrocknet und in einer Porcellan- oder Platinschale über der Lampe schwach verkohlt. Die Kohle feuchtet man mit einer concentrirten Lösung von reinem Barythydrat an, und verwendet hierzu soviel, dass die nach dem Verbrennen bleibende Asche etwa die Hälfte ihres Gewichtes an Baryt enthält. Die angefeuchtete Kohle wird wieder getrocknet und bei möglichst niederer Temperatur in der Muffel verbrannt. Die Asche schmilzt hierbei nicht; sie bleibt voluminös und locker, so dass eine vollständige Verbrennung der Kohle sich erreichen lässt. Der Rückstand muss noch einen ansehnlichen Ueberschuss von kohlensaurem Baryt enthalten. Ist dies nicht der Fall, so muss man, wenigstens bei manchen Einäscherungen, einen Verlust von Phosphor befürchten, und thut daher besser, eine neue Portion mit einem grösseren Zusatz von Baryt einzuäschern. Der Rückstand wird nun fein gepulvert und innig gemischt.

Da E. von Raumer*) bei Einäscherung von Maiskörnern nach dem eben beschriebenen Verfahren beobachtete, dass die Asche Pyrophosphate enthielt, empfiehlt er zur Vermeidung dieses Umstandes bei Einäscherung von Getreidekörnern schon diese selbst mit Barytwasser zu tränken, dann zu trocknen und zu veraschen. Die Asche so behandelter Maiskörner enthielt nur Orthophosphate.

Soll bei Darstellung solcher barythaltiger Aschen die Menge der Asche bestimmt werden, so müssen gemessene Mengen Barytwasser von bekanntem Barytgehalt zugesetzt und die Aschen zur Ueberführung durch Kohlensäureverlust entstandener Alkalien und alkalischer Erden in Car-

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 20. 375.

bonate so behandelt werden, wie es in 1. a. angegeben worden ist. Schliesslich muss auch noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die barythaltigen Aschen in der Regel, d. h. wenn nicht eine sehr grosse Menge Baryt zugesetzt wird, nicht mehr alles Chlor enthalten, welches in der eingeäscherten Substanz vorhanden war. Die Aschenmenge wird daher meist etwas zu niedrig ausfallen und zur genauen Bestimmung des Chlorgehaltes der organischen Substanz muss eine besondere Portion derselben verwendet werden (s. unten B. II, S. 652), Bunge *), Behaghel von Adlerskron **).

5. Einäscherung mit Hülfe von Platinschwamm, nach H. Rose.

Man verkohlt zunächst etwa 100 Grm. der bei 100° C. getrockneten Substanz im Platin- oder Thontiegel bei dunkler Rothglühhitze, reibt die verkohlte Masse im Porcellanmörser fein, mischt sie mit 20 bis 30 Grm. Platinschwamm aufs Innigste, bringt das Gemenge portionenweise in eine flache dünne Platinschale und erhitzt über der Lampe mit doppeltem Luftzuge. Nach kurzer Zeit, noch ehe der Inhalt ins Glühen gekommen ist, fängt jedes Kohlentheilchen an zu verglimmen, und die Oberfläche des schwarzen Gemenges überzieht sich mit einer grauen Schicht. Durch fleissiges, vorsichtiges Umrühren mit einem kleinen Platinspatel erneuert man die Oberfläche und befördert die Verbrennung. So lange noch unverbrannte Kohle in der Masse enthalten ist, findet ein Verglimmen statt; sobald sie aber vollständig verbrannt ist, hört jedes sichtbare Erglühen der Masse auf, auch wenn man dieselbe stärker erhitzt. Sind sämmtliche Portionen eingeäschert, so mischt man gleichförmig, führt etwa entstandene Oxyde in wasserfreie Carbonate über (siehe oben 1. a) und wägt. Zieht man das Gewicht des zugesetzten Platins ab, so erhält man das der Asche. Verlust an Chlor findet auch bei dieser Art der Einäscherung statt, vergl. Bd. II, S. 636.

6. Anderweitige Einäscherungen.

Mit den in 1 bis 5 beschriebenen Arten der Einäscherung sind die in Vorschlag und Anwendung gekommenen Methoden noch nicht erschöpft. So äschert Gräger ***) und Al. Müller †) unter Zusatz von Eisenoxyd ein, während Bechamp ††) zur Einäscherung schwer verbrennlicher Pflanzen- und Thierstoffe, z. B. der Bierhefe, einen Zusatz von salpetersaurem Wismuthoxyd empfiehlt. Ich begnüge mich damit, auf diese besonderen Arten des Einäscherns hier nur hinzuweisen.

*) Zeitschr. f. Biologie Bd. 9, Heft 1.
**) Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 405.
***) Jahresbericht von Kopp und Will, 1859, 693.
†) Journ. f. prakt. Chem. 80, 118.
††) Compt. rend. T. 73, p. 337. — Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 332.

II. Analyse der Asche.

§. 285.

Nachdem ich im Vorhergehenden die vorzüglichsten Methoden zur Darstellung von Pflanzenaschen mitgetheilt habe, mache ich hier zunächst darauf aufmerksam, dass in bei Weitem den meisten Fällen die Methoden 1 und 2, wenn dieselben richtig ausgeführt werden, namentlich wenn man in geeigneten Fällen die Methoden 1. c. oder 2. b. einschlägt, vollkommen genügen.

Ich habe diesen Satz vorausgeschickt, um es zu rechtfertigen, dass ich im Folgenden nur von der Analyse reiner (baryt- und platinfreier) Asche rede. Kommt man in den Fall, die Einäscherungsmethode 4 oder 5 anzuwenden, so bedarf es nur geringer, leicht sich ergebender Modificationen der sogleich zu beschreibenden Methoden.

Nach ihren hauptsächlichsten Bestandtheilen kann man die Aschen in folgende Abtheilungen bringen:

α. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien und kohlensauren alkalischen Erden. — Solche Aschen liefern z. B. die Hölzer, die krautartigen Gewächse u. s. w.

β. Aschen mit vorwaltenden phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren alkalischen Erden. — Hierher gehören fast alle Samenaschen.

γ. Aschen mit vorwaltender Kieselsäure. — Solche geben die Halme der Gramineen, der Equisetaceen u. s. w.

Wenngleich es einleuchtend ist, dass diese Eintheilung nicht streng sein kann, und dass sich zahlreiche Uebergänge von einer Gruppe zur anderen finden werden, so muss sie doch beibehalten werden, wenn in die jetzt mitzutheilenden analytischen Methoden Klarheit kommen soll; denn der allgemeine Gang erleidet gewisse Modificationen, je nachdem eine Asche zur ersten, zweiten oder dritten Abtheilung gehört.

a. Qualitative Analyse.

Da man die Bestandtheile, welche die Aschen zu enthalten pflegen, bereits im Allgemeinen kennt, so wäre es überflüssig, von jeder Asche eine vollständige qualitative Analyse vorzunehmen. — Es sind nur einige wenige vorläufige Versuche, welche man zu machen hat, sowohl um über die Gegenwart oder Abwesenheit seltener vorkommender Bestandtheile, als auch namentlich um darüber ins Klare zu kommen, zu welcher der oben angeführten Abtheilungen man die Asche zu rechnen hat. — Diese Versuche sind folgende:

1. Man prüfe die Reaction der Asche.

2. Man prüfe, ob die Asche durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure vollkommen aufschliessbar sei. — Braust eine Asche beim Uebergiessen mit der Säure stark, so kann man von der Aufschliessbarkeit im Voraus überzeugt sein. — In der Regel sind es nur die an Kieselsäure reichen Aschen der Halme der Gräser etc., welche nicht vollständig aufgeschlossen werden.

3. Versetzt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach Abscheidung der Kieselsäure und nach Entfernung des grössten Theiles der freien Säure, mit essigsaurem Alkali, oder neutralisirt man sie mit Ammon und setzt alsdann freie Essigsäure hinzu, so scheidet sich fast bei allen Aschen ein gelblichweisser, gallertartiger Niederschlag — phosphorsaures Eisenoxyd — ab. Es ist nun nothwendig zu wissen, ob ausser der in diesem Niederschlage befindlichen Phosphorsäure noch eine weitere Menge in der Asche enthalten ist. Um diese Frage zu entscheiden, filtrirt man den nach angegebener Art erhaltenen Niederschlag ab und setzt zum Filtrat Ammon im Ueberschuss. — Entsteht hierdurch kein Niederschlag, oder ist ein sich abscheidender braunroth, besteht er also aus Eisenoxydhydrat, so enthält die Asche keine weitere Phosphorsäure, — entsteht aber ein weisser Niederschlag (phosphorsaurer Kalk und phosphorsaure Ammon-Magnesia), so ist es gewiss, dass die Asche mehr Phosphorsäure enthält, als das darin enthaltene Eisenoxyd zu binden vermag, und dass die Asche somit zur zweiten Abtheilung zu rechnen ist.

4. Man prüft auf Mangan, indem man ein Theilchen der Asche mit kohlensaurem Natron mengt und auf Platinblech der äusseren Löthrohrflamme aussetzt (vergl. meine Anleit. zur qualit. Anal., 14. Aufl. S. 140).

5. Man prüft, ob sich beim Uebergiessen der Asche mit Salzsäure Schwefelwasserstoff zu erkennen gibt.

6. Man prüft auf Lithion, Rubidion, Strontian, Baryt, Kupferoxyd, Thonerde, Jod, Brom, Fluor und die übrigen der zuweilen in sehr geringer Menge vorkommenden, oben genannten Substanzen, sofern man ein Interesse hat, Spuren derselben nachzuweisen (vergl. meine Anleit. zur qualit. Anal., 14. Aufl. S. 398).

b. Quantitative Analyse.

α. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden, in welchen alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden gedacht werden kann.

§. 286.

Sämmtliche Bestandtheile bestimmt man in zwei verschiedenen Portionen der Asche, welche wir AA. und BB. nennen wollen.

In B B. bestimmt man die Kohlensäure*) und das Chlor,
„ A A. „ „ alle übrigen Bestandtheile.

Enthalten jedoch die Aschen Schwefelmetalle, so sind drei verschiedene Portionen zu verwenden, eine für Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, die zweite für Chlor, die dritte für alle übrigen Bestandtheile.

A A.

1. Bestimmung der Kieselsäure, der Kohle und des Sandes.

Man übergiesst 4 bis 5 Grm. der Asche in einer Porcellanschale mit etwas Wasser und setzt nach und nach Salzsäure zu. Ist die Asche reich an kohlensauren Salzen, so bedeckt man die Schale mit einem umgekehrten Trichter, in dessen Rohr man einen kleinen Trichter einhängt. Durch letzteren setzt man die Säure zu. Auf diese Art kann jedem Verlust durch Verspritzen vorgebeugt werden. Man erhitzt jetzt gelinde. Sobald die Kohlensäure entwichen ist, spritzt man die Trichter in die Schale ab. — Wenn man ausser den leicht zu erkennenden kohligen und sandigen Theilen (welche fast niemals ganz fehlen) keine unaufgeschlossene Asche mehr bemerkt, verdampft man im Wasserbade, zuletzt unter Umrühren — wobei sich Sand durch Knirschen zu erkennen gibt — und Zertheilung aller Klümpchen, zur Trockne.

Nach dem Erkalten befeuchtet man die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure, erhitzt nach halbstündiger Einwirkung mit einer mässigen Menge Wasser auf dem Wasserbade, verdünnt weiter und filtrirt die saure Flüssigkeit durch ein bei 110° C. getrocknetes und gewogenes Filter aus starkem Papier.

Auf dem Filter bleibt die Kieselsäure, gemengt mit Kohle und Sand, wenn diese zugegen sind. — Besteht der Inhalt nur aus Kieselsäure und Kohle, so wäscht man gut aus**), trocknet bei 110° C., wägt, äschert ein, bestimmt so die Kieselsäure und aus der Differenz die Kohle. Ob jene rein ist, ergibt sich beim Erhitzen derselben mit Flusssäure und Schwefelsäure. — Besteht aber der Filterinhalt aus Kieselsäure, Kohle und Sand, so bringt man denselben nach dem Auswaschen und Trocknen in eine Platinschale, ohne das Filter dabei zu beschädigen. (Wenn das Pulver vollkommen trocken war, so gelingt dies sehr gut, und an dem Papier bleibt meistens nur soviel hängen, dass dasselbe von der Kohle gefärbt erscheint.) Das Pulver erhält man eine halbe Stunde lang mit reiner (kieselsäurefreier) verdünnter Natronlauge (oder auch mit einer

*) Die Bestimmung derselben, wenn auch an und für sich ohne grosse Bedeutung (s. Bd. II, S. 636), ist nothwendig, um die Analyse zu vervollständigen und so eine gewisse Controle für deren Richtigkeit zu erlangen.

**) Da irgend erhebliche Kohlemengen sich schwer vollständig auswaschen lassen, so eignen sich kohlereiche Aschen nicht zu genauen Analysen.

concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron) im Sieden, wobei sich nach und nach alle Kieselsäure auflöst, ohne dass etwa zugegener Sand oder Kohle angegriffen werden. Man filtrirt nun durch das nämliche Filter, wäscht das Ungelöste gut aus und trocknet es mit dem Filter bei 110° C., bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Es wird, nach Abzug des Gewichts des Filters, als Kohle und Sand in Rechnung gebracht.

Das mit Salzsäure übersättigte Filtrat gibt, nach §. 140, II. a. behandelt, die Quantität der Kieselsäure.

2. Bestimmung aller übrigen Bestandtheile, ausgenommen Chlor und Kohlensäure.

Die von der Kieselsäure, der Kohle und dem Sand abfiltrirte salzsaure Lösung sammt dem Waschwasser theilt man nach vorhergegangener inniger Mischung dem Volum oder Gewichte nach in drei oder zweckmässiger in vier Theile, damit man, wenn eine Bestimmung misslingt, den letzten Theil zur Wiederholung derselben benutzen kann. — Am einfachsten geschieht die Theilung, indem man die Flüssigkeit in einen 200 CC. fassenden Messkolben oder Messcylinder filtrirt, denselben mit Hülfe des Waschwassers und zuletzt mit reinem Wasser bis an den Theilstrich anfüllt, schüttelt und nun mittelst einer Pipette dreimal je 50 CC. abmisst. Wir wollen die drei Portionen aa., bb. und cc. nennen. In aa bestimmt man das phosphorsaure Eisenoxyd, etwa vorhandenes freies Eisenoxyd, etwa vorhandenes Manganoxydul und die alkalischen Erden, ferner die Thonerde, sofern solche ausnahmsweise zugegen sein sollte, — in bb. die Schwefelsäure, in cc. die Alkalien.

aa. *Bestimmung des phosphorsauren Eisenoxyds etc. und der alkalischen Erden.*

Man versetzt die Flüssigkeit vorsichtig mit Ammon, bis der entstehende Niederschlag eben nicht mehr verschwindet, fügt nun essigsaures Ammon und etwas freie Essigsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer reagirt. — Der bleibende gelblichweisse Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen am besten abscheidet, ist phosphorsaures Eisenoxyd. Er wird ohne Zeitverlust abfiltrirt. Ist derselbe gering, enthält die Asche keine bestimmbare Menge von Mangan und von Thonerde und ist das Filtrat nicht roth, so wäscht man ihn mit heissem, etwas salpetersaures Ammon enthaltendem Wasser aus, glüht und wägt denselben und bringt den Glührückstand als Fe_2O_3, PO_5 (vergl. Bd. I, S. 202) in Rechnung. Ist dagegen — unter denselben eben genannten Voraussetzungen — der Niederschlag bedeutender, so wäscht man ihn drei- oder viermal aus, löst ihn dann in einer möglichst geringen Menge Salzsäure, fügt Ammon

zu, bis eben ein bleibender Niederschlag zu entstehen anfängt, dann essigsaures Ammon und etwas freie Essigsäure. Nach gelindem Erwärmen filtrirt man ab, wäscht, wie oben angegeben, aus, trocknet, glüht und bringt ebenfalls als Fe_2O_3, PO_5 in Rechnung.

Trifft eine der oben genannten Voraussetzungen nicht ein, so kann der Niederschlag — sei es, dass man ihn direct abfiltrirt, sei es, dass man ihn abfiltrirt, etwas ausgewaschen, in Salzsäure aufgelöst und mit essigsaurem Ammon wieder gefällt hat — nicht geradezu gewogen und als Fe_2O_3, PO_5 in Rechnung gebracht werden, denn er kann in dem Falle Manganoxydul und Thonerde, oder — sofern das Filtrat roth war — basisch phosphorsaures Eisenoxyd enthalten. Ist nur letzteres vorauszusetzen, so glüht und wägt man den Niederschlag, löst ihn in Salzsäure, bestimmt in der Lösung das Eisenoxyd nach Bd. I, S. 417, g. β. und findet aus der Differenz die mit demselben verbunden gewesene Phosphorsäure.

Ist aber in dem Niederschlag auch ein Gehalt an Mangan und vielleicht auch an Thonerde vorauszusetzen, so löst man ihn ebenfalls in Salzsäure, scheidet nach Bd. I, S. 417, g. β. Eisen und Mangan (welche nach Bd. I, S. 575 [82] zu trennen sind) ab, verdampft das Filtrat in einer Platinschale unter Zusatz überschüssigen reinen kohlensauren Natrons, bis bei weiterem Zusatz kein Ammoniak mehr frei wird, setzt etwas Salpeter zu, verdampft zur Trockne, erhitzt zum Schmelzen, weicht mit Wasser auf, bringt in ein kleines Becherglas, fügt Salzsäure zu, erwärmt und filtrirt. Man setzt jetzt Ammon zu bis alkalisch. Entsteht dadurch kein Niederschlag, so ist Thonerde nicht vorhanden. Man verdampft in dem Falle wiederholt mit Salpetersäure im Wasserbade und bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (Bd. I, S. 404, β). Entsteht dagegen ausnahmsweise durch Ammon ein Niederschlag, so setzt man Salpetersäure zu, bis er sich gelöst hat, verdampft ebenfalls wiederholt mit Salpetersäure, bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, fällt aus dem Filtrate die Molybdänsäure durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und bestimmt im Filtrate die Thonerde nach Bd. I, S. 242, a.

Gibt die salzsaure Lösung der Schmelze mit Ammon einen Niederschlag, enthält sie somit Thonerde, und will man die eben angegebene, weniger angenehme Abscheidung der Molybdänsäure vermeiden, so bestimmt man in der salzsauren Lösung der Schmelze die Thonerde als phosphorsaure Thonerde, indem man der Flüssigkeit etwas phosphorsaures Natron, dann Ammon und schliesslich Essigsäure zusetzt, bis letztere vorwaltet. Der so erhaltene Niederschlag wird abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht, gewogen und als Al_2O_3, PO_5 in Rechnung gebracht. Zur Bestimmung der Phosphorsäure verwendet man alsdann die letzten 50 CC. der von der Kieselsäure etc. abfiltrirten Lösung und verfährt nach Bd. II, S. 649 α.

In der durch Essigsäure sauren Flüssigkeit, welche von dem phosphorsauren Eisenoxyd etc. abfiltrirt worden ist, bestimmt man Kalk und

Magnesia, auch die Reste von Eisen und Mangan*), wenn solche noch vorhanden. Man fällt zu dem Ende, wenn erforderlich, das Eisenoxyd durch Ammon oder Eisen und Mangan (welche nach Bd. I, S. 575 [82] zu trennen sind) durch Ammon und Schwefelammonium, und bestimmt — eventuell nach Zerstörung überschüssigen Schwefelammoniums im Filtrate durch Abdampfen mit Salzsäure und Filtriren — Kalk und Magnesia nach Bd. I, S. 556 (36).

bb. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Man fällt die Flüssigkeit bb. mit Chlorbaryum und bestimmt den Niederschlag nach Bd. I, S. 391, 1. Sollte die Lösung einen grossen Ueberschuss von Salzsäure enthalten, so stumpft man diese erst zum Theil durch Ammon ab.

cc. *Bestimmung der Alkalien.*

Man versetzt die Flüssigkeit cc. mit soviel Chlorbaryum, als zur Ausfällung der aus bb. bekannten Schwefelsäure eben ausreicht, verdampft im Wasserbade den grössten Theil der freien Säure, verdünnt, setzt einige Tropfen Eisenchloridlösung, dann reine Kalkmilch in geringem Ueberschuss zu, erwärmt längere Zeit im Wasserbade und filtrirt. Man entfernt auf diese Weise alle Schwefelsäure, alle Phosphorsäure, Eisenoxyd, Manganoxydul und Magnesia. Den Niederschlag wäscht man so lange aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser mit Salpetersäure angesäuerte Silberlösung nicht mehr trübt, fällt aus dem Filtrat den Kalküberschuss durch mit Ammon versetztes kohlensaures Ammon, lässt absitzen, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht, fällt nochmals und wenn nöthig auch noch ein drittes Mal mit Ammon und kohlensaurem Ammon (bis die Lösung des gelinde geglühten Rückstandes durch die genannten Reagentien nicht mehr getrübt wird), verdampft, glüht gelinde, wägt die als Chlormetalle zurückbleibenden Alkalien und trennt, wenn Natron neben Kali zugegen ist, beide nach Bd. I, S. 538 (1).

NB. Ist die Menge der Asche gering, so kann man die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit auch nur in zwei Portionen theilen und Schwefelsäure und Alkalien in einer bestimmen. Man fällt alsdann zunächst die Schwefelsäure mit Chlorbaryum unter Vermeidung irgend bedeutenden Ueberschusses, filtrirt und verfährt dann nach cc.

*) Den sehr selten vorkommenden Fall, dass diese Flüssigkeit noch Thonerde enthält, habe ich im Text nicht in Betracht gezogen. Sollte in Ausnahmefällen solche vorhanden sein, so fällt sie bei Zusatz von Ammon oder Schwefelammonium nieder und ist alsdann von Eisen oder Mangan nach §. 160 zu trennen.

BB. Bestimmung der Kohlensäure, des Chlors und eventuell des in Form von Schwefelmetallen enthaltenen Schwefels.

1. *Die qualitative Prüfung hat die Abwesenheit von Schwefelmetallen in der Asche ergeben:* Man behandelt eine zweite Portion der Asche zur Bestimmung der Kohlensäure nach Bd. I, S. 446, bb. oder Bd. I, S. 449. Den Inhalt des kleinen Kolbens, in dem die Auflösung mit Hülfe verdünnter Salpetersäure bewerkstelligt worden ist, filtrirt man und fällt das Chlor mit Silberlösung nach Bd. I, S. 467, a.

2. *Die qualitative Prüfung hat die Anwesenheit von Schwefelmetallen in der Asche ergeben:* Man behandelt eine zweite Portion der Asche zur Bestimmung des beim Erhitzen der Asche mit Salzsäure sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs (und somit des in Schwefelmetallen enthaltenen Schwefels) und der Kohlensäure nach Bd. II, S. 308, d. Soll die Schwefelwasserstoffbestimmung genau ausfallen, so empfiehlt es sich, die Operation in einer Wasserstoffatmosphäre auszuführen (Bd. II, S. 428, a.). Zur Bestimmung des Chlors kocht man eine dritte Portion der Asche mit Wasser, filtrirt, vermischt das Filtrat mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss, behandelt den in Wasser unlöslichen Theil der Asche mit kalter, verdünnter Salpetersäure, filtrirt, säuert mit dieser Salpetersäure das mit Silberlösung gefällte wässrige Filtrat an, lässt bei Lichtabschluss absitzen, filtrirt den aus Chlorsilber und Schwefelsilber bestehenden Niederschlag ab, wäscht ihn aus, behandelt ihn zur Lösung des Chlorsilbers mit Ammoniakflüssigkeit, filtrirt, säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das nun reine Chlorsilber nach Bd. I, S. 467, a.

NB. Sollte man sehr wenig Asche haben, so lassen sich in von Schwefelmetallen freien Aschen alle Bestandtheile auch in einer Portion bestimmen. Man ermittelt dann erst die Kohlensäure, wie in BB. 1., filtrirt durch ein gewogenes Filter, bestimmt im Filtrat das Chlor, fällt den Silberüberschuss mit Salzsäure, vereinigt das Filtrat mit dem Inhalt des ersten Filters, indem man das Filter auf einer Glasplatte ausbreitet und den Inhalt abspritzt, und verfährt im Uebrigen wie in AA. Kohle, Sand und Kieselsäure werden später wieder auf dem abgespritzten und mittlerweile getrockneten Filter gesammelt.

β. Durch Salzsäure aufschliessbare Aschen, in welchen ausser der an Eisenoxyd gebundenen Phosphorsäure noch weitere vorhanden ist.

§. 287.

Man nimmt zwei Portionen der Asche*): eine grössere *AA* und eine kleinere *BB*. In *BB* bestimmt man Kohlensäure und Chlor wie in §. 286, — in *AA* alle übrigen Bestandtheile. Sollte man sehr wenig Asche haben, so bestimmt man alle Bestandtheile in einer Portion (siehe §. 286 am Ende).

AA behandelt man mit Salzsäure und scheidet Kieselsäure, Kohle und Sand ab wie in §. 286. Die salzsaure Lösung bringt man auf 300 CC und theilt sie in zwei Theile *aa* zu 100 CC. und *bb* zu 200 CC.

In *aa* bestimmt man zunächst die Schwefelsäure, indem man Chlorbaryum in möglichst geringem Ueberschusse zusetzt und filtrirt; sodann fügt man Eisenchloridlösung zu, bis die Flüssigkeit gelb erscheint, entfernt durch Abdampfen im Wasserbade fast alle freie Säure, verdünnt, versetzt mit reiner Kalkmilch, bis die Flüssigkeit eben stark alkalisch reagirt, erhitzt fast zum Kochen, filtrirt, wäscht aus, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigt, entfernt aus dem Filtrat Kalk und Baryt durch kohlensaures Ammon und verfährt zur Bestimmung der Alkalien wie in §. 286.

bb versetzt man mit Ammon in geringem Ueberschuss, dann sofort mit Essigsäure, bis sich die erst niedergefallenen phosphorsauren alkalischen Erden wieder gelöst haben. Der Niederschlag, welcher meist nur aus phosphorsaurem Eisenoxyd besteht, der aber auch Manganoxydul, in seltenen Fällen Thonerde, und wenn er bedeutend ist, noch kleine Antheile phosphorsaurer alkalischer Erden enthalten kann, wird so behandelt, wie es Bd. II, S. 645 aa angegeben ist. Das Filtrat theilt man in zwei gleiche Theile, α und β, und bestimmt in einem (α) die Phosphorsäure, im andern (β) Kalk und Magnesia.

α. Zur Bestimmung jener verdampft man die Flüssigkeit wiederholt mit Salpetersäure im Wasserbade fast zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salpetersäure auf und bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (Bd. I, S. 404, β). Ich bemerke hierzu, dass man nach Lösen des phosphormolybdänsauren Ammons in Ammon und Abstumpfen des grössten Theiles des Ammons mit Salzsäure zweckmässig wieder eine bestimmte Menge Ammoniakflüssigkeit (4 bis 6 CC) zusetzt, dann die

*) Sollten solche Aschen ausnahmsweise Schwefelmetalle enthalten, so sind drei Portionen Asche erforderlich, indem die Analyse dann — was die Bestimmung des Chlors, der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs betrifft — nach den Bd. II, S. 648, 2 angegebenen Methoden auszuführen ist.

Magnesiamixtur tropfenweise zufügt und zuletzt noch weitere Ammoniakflüssigkeit, bis dieselbe $^1/_4$ des Ganzen beträgt. — Bei dieser Art der Phosphorsäurebestimmung ist man sicher, richtige Resultate zu erhalten, mag die Asche ortho- oder pyrophosphorsaure Salze enthalten.

β. Zur Bestimmung des Kalks und der Magnesia in *β* verfährt man nach Bd. I, S. 557 (37). Enthält die Asche eine bestimmbare Menge Mangan, so muss dies aus der Portion *β* entfernt werden, in welcher man Kalk und Magnesia bestimmen will, weil es sonst theils mit jenem, theils mit dieser niederfallen würde. Man behandelt daher die durch Essigsäure saure Flüssigkeit *β* (welche noch essigsaures Alkali enthält) zunächst mit Chlor oder Brom, während man sie auf 50 bis 60° C. erhitzt, filtrirt das Manganhyperoxydhydrat ab, wäscht es aus, löst es in Salzsäure, fällt und bestimmt das Mangan als Mangansulfür, verdampft das Filtrat, welches noch Antheile der alkalischen Erden enthält (Bd. I, S. 568, *α*), mit Salzsäure, filtrirt, fügt das Filtrat zu der von dem Manganhyperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit und bestimmt in dieser Kalk und Magnesia nach obiger Angabe.

Von der grossen Mannigfaltigkeit der Methoden, welche hier sonst noch eingeschlagen werden können, sei für die Behandlung der Flüssigkeit *β*, sofern dieselbe kein Mangan enthält, nur noch folgende erwähnt. Nach Abscheidung des phosphorsauren Eisenoxyds fällt man aus der essigsauren Lösung zunächst den Kalk durch oxalsaures Ammon [Bd. I, S. 557 (37)]. Das Filtrat theilt man in zwei gleiche Theile und bestimmt im einen die Magnesia durch Zusatz von Ammon und phosphorsaurem Natron-Ammon, im anderen, nach Eindampfen unter Zusatz von Salpetersäure, die Phosphorsäure durch Zusatz von Ammon und mit Salmiak versetzter Chlormagnesiumlösung.

γ. Durch Salzsäure nicht aufschliessbare Aschen.

§. 288.

Kohlensäure findet man in solchen Aschen selten. Sollte sich welche finden, so wird sie wie in §. 286 bestimmt. Letzteres gilt auch von Chlor. Was die Bestimmung der übrigen Bestandtheile betrifft, so muss derselben eine Aufschliessung vorhergehen. Es kann solche auf verschiedene Weise ausgeführt werden.

1. Man kann nämlich entweder, wie Will und ich es zuerst vorgeschlagen, die Asche mit reiner Natronlauge in einer Platin- oder Silberschale zur Trockne verdampfen. (Hierdurch werden erfahrungsmässig die kieselsauren Verbindungen der Asche vollständig aufgeschlossen, nicht aber, oder nur höchst wenig, etwa beigemengter Sand. — Die Hitze darf zuletzt nicht so weit gesteigert werden, dass die Masse schmilzt.) — Man übergiesst den Rückstand alsdann mit verdünnter Salzsäure, dampft ein, behandelt wieder mit Salzsäure und verfährt mit dem unlöslichen Rück-

stande (Kieselerde, Kohle und Sand) wie oben in §. 286, AA. 1., mit der Lösung wie oben in §. 286, AA. 2., beziehungsweise §. 287, AA. Dass in letzterer die Alkalien nicht bestimmt werden können, sondern dass dieselben in einer besonderen Portion der Asche, nachdem man solche durch Schmelzen mit Barythydrat oder durch Aufschliessen mit Fluorwasserstoff zersetzt hat, geschehen muss, ergibt sich von selbst.

2. Way und Ogston*) mischen die (sandfreie) Asche mit dem gleichen Gewichte salpetersauren Baryts und tragen sie portionenweise in einen grossen Platintiegel ein. Hierdurch wird die Asche durch Salzsäure leicht zersetzbar und, wenn sie kohlehaltig war, völlig weiss. Die Kieselsäure wird wie in §. 286, AA. 1. abgeschieden und der dabei etwa vorhandene und erforderlichenfalls zu bestimmende schwefelsaure Baryt in Rechnung gebracht. Von der salzsauren Lösung verwenden sie eine Portion zur Bestimmung der Alkalien (Verfahren wie in §. 286, AA. 2. cc.), den Rest fällen sie mit wenig überschüssiger Schwefelsäure aus (aus dem Gewichte des erhaltenen schwefelsauren Baryts berechnen sie, da die Quantität des angewandten salpetersauren Baryts bekannt war, die Menge des ihm etwa anhängenden schwefelsauren Kalkes), theilen das Filtrat in zwei Theile und bestimmen im einen phosphorsaures Eisenoxyd, Kalk und Magnesia (§. 287), im anderen die Phosphorsäure nach §. 134, d. α.

In Betreff anderweitiger Methoden zur Analyse von Pflanzenaschen überhaupt oder von besonderen Aschen verweise ich noch auf die Arbeiten von E. Reichardt**), R. W. Bunsen***), J. König†) und R. Ulbricht (Analyse der Asche von Mosten und Weinen)††).

B. Ergänzende Bestimmungen zur Ermittelung gewisser in den Pflanzen vorkommender anorganischer Substanzen.

§. 289.

Aus dem im Eingange des §. 284 Gesagten ergibt sich, dass man durch die Analyse der Asche einer Pflanze oder eines Pflanzentheils zwar die Zusammensetzung der Asche, deren Ermittelung ja an und für sich von Interesse sein kann, erfährt, nicht aber den Gehalt der Pflanzen oder Pflanzentheile an den Elementen, welche beim Processe des Einäscherns mehr oder weniger verloren gehen, also namentlich des Chlors, des Schwefels und in manchen Fällen des Phosphors.

---

*) Journ. of the Royal Agricult. Soc. of England. VIII, part. 1. — Jahresber. von Liebig und Kopp, 1849, 600.

**) Archiv der Pharm. [2] 132, 88. — Jahresber. von H. Will, 1867, 831.

***) Annal. d. Onologie 1, 3. — Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 283.

†) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 10, 396. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 288.

††) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 25, 399.

Soll daher der Gehalt der Pflanzen oder Pflanzentheile auch an diesen Elementen ermittelt werden, so müssen folgende, die Aschenanalyse ergänzende Bestimmungen ausgeführt werden.

1. Bestimmung des Chlors.

Man bewirkt dieselbe, indem man etwa 10 Grm. der zerschnittenen Pflanze oder des zerkleinerten Pflanzentheils mit einer Lösung von etwa 1 Grm. reinem kohlensaurem Natron durchfeuchtet und eintrocknet. Man äschert alsdann in einer Platinschale durch mässiges, lange andauerndes Erhitzen ein, wobei, wenn die beginnende Rothgluth nicht überstiegen wird, ein Verlust an Chloralkalimetall nicht stattfindet. Sobald ein Verglimmen von Kohlepartikelchen nicht mehr wahrgenommen wird, befeuchtet man die (immerhin noch Kohle enthaltende) Asche mit Wasser, zerreibt sie, erschöpft sie mit siedendem Wasser, filtrirt, wäscht das Filter aus, bringt es in die die unlöslichen Rückstände der Asche enthaltende Platinschale, trocknet, äschert nun vollständig ein, behandelt die Asche mit kalter verdünnter Salpetersäure, filtrirt zu der Wasserlösung, setzt, wenn nöthig, weitere Salpetersäure zu, bis diese vorwaltet, und bestimmt dann in der Lösung das Chlor als Chlorsilber nach Bd. I, S. 467, a. (Behaghel v. Adlerskron) *). — Eine andere Methode zur Bestimmung des Chlors wird unten in 3. besprochen werden.

2. Bestimmung des Schwefels,

mit welcher erforderlichenfalles auch die des Phosphors verbunden werden kann.

a. Methode von W. Knop und R. Arendt **).

Man übergiesst die zerschnittenen Pflanzentheile (etwa 4 bis 5 Grm.) mit sehr concentrirter Salpetersäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, durchfeuchtet nochmals mit Salpetersäure, verdampft wieder nicht ganz zur Trockne, setzt etwas Wasser, dann 2 bis 3 Grm. reines, wasserfreies, kohlensaures Natron (wodurch jedenfalls alle freie Säure neutralisirt werden muss) zu und trocknet, zuletzt unter Umrühren, ein. Man befeuchtet mit Wasser, wodurch sich die Masse leicht von der Schale ablöst, setzt weiteres Wasser zu, so dass das Ganze eine dünnflüssige, breiige Consistenz annimmt, fügt nun 20 bis 25 Grm. zerriebenes, wasserfreies, kohlensaures Natron zu, mischt innig, trocknet völlig aus, zerreibt zu feinem Pulver und reibt die durch Wasserdämpfe angefeuchtete Schale

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, 395.

**) Vergl. R. Arendt: Das Wachsthum der Faserpflanzen (durch Privatmittheilung von Herrn D. G. Brügelmann).

mit kohlensaurem Natron aus. Das Pulver erhitzt man alsdann — eventuell portionenweise — in einem Silber- oder Platintiegel über einer Spiritusflamme, bis die Masse, welche nicht zum Schmelzen kommen darf, vollkommen weiss geworden ist. Sollte dies nicht zu erreichen sein, so zerreibt man die Substanz nochmals, mischt einige Decigramme Salpeter zu und erhitzt aufs Neue.

Man behandelt schliesslich die Masse mit Wasser, übersättigt mit Salzsäure, scheidet die Kieselsäure ab, fällt aus der mässig sauren Flüssigkeit die Schwefelsäure durch Chlorbaryum und berechnet aus dem nach Bd. I, S. 392 zu reinigenden schwefelsauren Baryt den Schwefel. Soll im Filtrate die Phosphorsäure bestimmt werden, so geschieht dies nach Knop nach Reduction der geringen Menge vorhandenen Eisenchlorids durch Uranchlorür mit Hülfe der Uranmethode (Bd. I, S. 408).

b. Auch andere der in §. 188 und 189 aufgeführten, zur Bestimmung von Schwefel und Phosphor in organischen Substanzen geeigneten Methoden lassen sich verwenden, vor Allem die Liebig'sche (§. 188, 1). Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen, die Lösung mit Salzsäure übersättigt, die Kieselsäure abgeschieden und aus dem Filtrate die Schwefelsäure durch Chlorbaryum gefällt. Soll auch die Phosphorsäure bestimmt werden, so kann dies ausser nach der in *a.* angegebenen Methode auch in der Art geschehen, dass man das vom schwefelsauren Baryt getrennte Filtrat mit kohlensaurem Natron fast neutralisirt, dann etwas Eisenchlorid und schliesslich kohlensauren Baryt in geringem Ueberschusse zufügt. Man filtrirt nach dem Absitzen, wäscht den alle Phosphorsäure enthaltenden Niederschlag aus, löst ihn in Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (Bd, I, S. 404, *β*).

3. Bestimmung der in den Pflanzen enthaltenen Schwefelsäure, auch eventuell des darin enthaltenen Chlors.

Soll auch die Frage entschieden werden, welcher Antheil des in 2. gefundenen Schwefels als Schwefelsäure in den Pflanzen vorhanden ist, so zieht man, wie dies schon von Caillat (vergl. Bd. II, S. 633 Anmerk.) empfohlen worden ist, mit kaltem, Salpetersäure enthaltendem Wasser aus. E. Wolff*) empfiehlt hierzu die Verwendung einer etwa 0,6 m langen Glasröhre von 1,5 bis 2 Cm. Durchmesser, welche am einen Ende ausgezogen ist. Das ausgezogene offene Ende verbindet man durch einen kleinen Kautschukschlauch mit Quetschhahn mit einem Glasröhrchen. Man bringt nun in den verengerten Theil der Röhre mit ganz verdünnter Salpetersäure ausgekochte Baumwolle, darüber etwa 10 Grm. der fein

*) Dessen Anleitung zur chem. Untersuch. landwirthschaftlich wichtiger Stoffe, 3. Aufl., S. 167.

zertheilten, vegetabilischen Substanz, füllt nun den Apparat bei geschlossenem Quetschhahn mit einer Mischung von 20 Thln. Wasser und 1 Thl. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., lässt nach einigen Stunden etwas von der Flüssigkeit ablaufen, so dass eine neue Schicht der verdünnten Säure mit der zu extrahirenden Substanz in Berührung kommt, füllt die Röhre wieder auf und setzt diese Behandlung fort, bis eine Probe der ablaufenden Flüssigkeit mit Silberlösung versetzt, nur noch ein schwaches Opalisiren zeigt. Soll in der Flüssigkeit nur die Schwefelsäure bestimmt werden, so verdampft man sie am besten im Wasserbade bis auf einen kleinen Rest, verdünnt diesen mit Wasser, fällt mit Chlorbaryum und reinigt den schwefelsauren Baryt nach Bd. I, S. 392. Soll aber in der Flüssigkeit auch das Chlor bestimmt werden, so fällt man erst mit salpetersaurem Silberoxyd, filtrirt das (organische Materien enthaltende) Chlorsilber ab, entfernt aus dem Filtrat den Silberüberschuss durch Ausfällen mit Salzsäure, dampft das Filtrat ein, bis fast alle freie Säure verjagt ist, verdünnt und bestimmt dann die Schwefelsäure wie oben. Das organische Materien enthaltende Chlorsilber löst man nach dem Auswaschen in Ammoniakflüssigkeit, dampft die Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Natron ein, erhitzt den Rückstand eben zum Schmelzen, behandelt mit Wasser, säuert die Lösung mit Salpetersäure an, fällt mit Silberlösung und bestimmt das nun reine Chlorsilber nach Bd. I, S. 467, a. — Die so ausgeführten Bestimmungen der Schwefelsäure und des Chlors geben jedoch meist kein vollkommen genaues Resultat, weil sich die Pflanzensubstanzen durch Salpetersäure enthaltendes Wasser nur schwierig ganz erschöpfen lassen.

C. Darstellung der Resultate.

§. 290.

Handelt es sich nur um die Darstellung der Resultate von Aschenanalysen, so empfiehlt es sich, da man über die Art, wie Basen und Säuren zu Salzen gebunden sind, nicht immer genau Rechenschaft geben kann, am meisten die gefundenen Gewichtsprocente der Basen und Säuren isolirt aufzuführen. Geschieht dies auch beim Chlor, so muss man die demselben äquivalente Sauerstoffmenge in Abzug bringen. Man zieht es daher häufig vor, das Chlor an Natrium, beziehungsweise an Kalium, zu binden, die in den Chlormetallen enthaltenen Mengen der Alkalimetalle auf Oxyde zu berechnen und diese vom Natron, beziehungsweise Kali, in Abzug zu bringen. Vorhandenes Mangan ist bei allen Aschen, welche kohlensaure alkalische Erden enthalten, als Oxyd (vergl. Bd. I, S. 569), sonst als Oxyduloxyd aufzuführen.

Gibt man die Resultate nur so, wie sie direct erhalten wurden, so sind sie mit anderen nicht vergleichbar, da unter den Bestandtheilen solche

aufgeführt sind oder sein können, welche unwesentlich sind, nämlich Kohle und Sand. Will man also vergleichbare Resultate haben, so muss man dieselben frei machen von dem Einflusse dieser unwesentlichen Bestandtheile. Dies geschieht, indem man Kohle und Sand wegstreicht und die wesentlichen Bestandtheile auf 100 Theile berechnet. Die Kohlensäure dagegen, obgleich nicht von unorganischen Substanzen der Pflanzen herrührend, muss aufgeführt werden, wenn man eine Asche als solche (z. B. eine Holzasche, welche zu Düngezwecken oder zur Pottaschenbereitung verwendet werden soll) charakterisiren will.

Zur Entscheidung der Frage, welche unorganischen Substanzen eine Pflanze dem Boden entzieht, eignet sich, wie aus dem oben (Bd. II, S. 633) Gesagten zu ersehen, die blosse Aufführung der Aschenbestandtheile nicht; es müssen vielmehr die Resultate der ergänzenden Bestimmungen hinzugefügt und alle Ergebnisse auf 100 Theile der getrockneten Pflanzensubstanz berechnet werden.

Aus den ergänzenden Bestimmungen ergibt sich die Menge des Chlors, des Schwefels und eventuell des Phosphors, aus der Aschenanalyse aber die aller anderen Substanzen. Die Kohlensäure bleibt bei dieser Aufstellung weg.

Um die Aschenbestandtheile auf Pflanzensubstanz zu beziehen, pflegte man früher wohl in einer Portion der sorgfältig getrockneten vegetabilischen Substanz durch vorsichtiges Einäschern eines gewogenen kleineren Theiles die Gesammtmenge der Asche zu bestimmen und dann einen grösseren, weniger sorgfältig getrockneten und nicht gewogenen Theil zu verbrennen, um die zur Analyse nöthige Aschenmenge zu gewinnen. War diese analysirt, so ergab sich die Beziehung zur Pflanze leicht durch eine höchst einfache Rechnung. Es lieferten z. B. die Weizenkörner 3 Proc. Asche und diese enthielt 50 Proc. Phosphorsäure, also enthielten 100 Theile Weizenkörner 1,5 Phosphorsäure etc.

Man sieht auf den ersten Blick, dass diese Methode sehr bequem ist; aber es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass sie nicht in allen Fällen hinlänglich genaue Resultate liefert, da das Gesammtquantum der Asche, wie sich aus den in §. 284 angeführten Gründen ergibt, keine constante, sondern eine je nach Dauer, Stärke und Art des Glühens in gewissen Grenzen veränderliche Grösse ist. Weil man daher meistens nicht darauf rechnen kann, dass die bei der Gewichtsbestimmung der Asche erhaltene kleine Portion in ihrer Menge und Zusammensetzung genau übereinstimmt mit der zur Analyse dienenden grösseren Portion, so ist es jedenfalls vorzuziehen, die Gesammtmenge der zur Einäscherung bestimmten Substanz einerseits und die Gesammtmenge der erhaltenen und zur Analyse bestimmten Asche andererseits zu wägen, wie ich dies schon oben angerathen habe.

Will man dies nicht, so lässt sich der vorliegende Zweck auch dadurch mit Genauigkeit erreichen, dass man zuerst eine grössere ungewogene Menge des Vegetabils einäschert, die Asche analysirt und so das

relative Verhältniss ihrer Bestandtheile feststellt. Aeschert man dann auch eine kleinere, bei 100° C. getrocknete und gewogene Portion ein und bestimmt in der Asche einen von den Bestandtheilen, deren Menge durch die Art der Einäscherung gar keine Veränderung erleiden kann, z. B. den Kalk, so lässt sich alsdann, da man die Beziehung seiner Quantität zur Pflanze wie zu den übrigen Aschenbestandtheilen kennt, auch das Verhältniss leicht berechnen, in dem die übrigen Aschenbestandtheile zur eingeäscherten Substanz stehen.

IV. Analyse der Bodenarten.

---

§. 291.

Die Fruchtbarkeit eines Bodens ist — abgesehen von klimatischen Verhältnissen — abhängig von seiner chemischen wie von seiner physikalischen Beschaffenheit. Die chemische Beschaffenheit ist nicht nur bedingt durch die Art und das gegenseitige Verhältniss der Bestandtheile, sondern auch durch den Löslichkeitszustand und die Bindungsweise derselben.

Soll daher eine Analyse Aufschluss über die Fruchtbarkeit eines Bodens geben, so muss sie alle oben genannten Punkte nach Möglichkeit in Betracht ziehen. Ich sage nach Möglichkeit, denn es gelingt im Laboratorium nicht, die Lösungsmittel ganz in derselben Weise einwirken zu lassen, in welcher sie in der Natur wirken; auch gestattet uns die chemisch-physikalische Untersuchung kaum, genügenden Aufschluss über die verschiedene Art der Bindung der Stoffe im Boden zu geben, welche letztere sich z. B. darin äussert, dass ein noch ganz uncultivirter Boden, obgleich er an und für sich die einer Pflanzenart nöthigen Stoffe enthält, doch deshalb noch nicht fähig ist, sie zu ernähren, während er andere Pflanzen von gleichem oder selbst grösserem stofflichem Bedürfniss schon zu ernähren vermag. Bindung der Stoffe ist somit der Widerstand, welchen der Boden der Abgabe gewisser Bestandtheile an die Pflanzen entgegensetzt, ein Widerstand, der von manchen Pflanzen besiegt, von anderen dagegen nicht überwunden wird, und der erfahrungsmässig mit der Cultur des Bodens abnimmt *).

In dem Folgenden werde ich dem Zwecke des Werkes entsprechend die mechanische und chemische Analyse genau erörtern, in Betreff der Erforschung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Bodenarten aber

---

*) Vergl. v. Liebig, die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie, Bd. II., S. 65 ff.

muss ich auf die agriculturchemischen Werke und auf die vielen darauf bezüglichen Abhandlungen verweisen *).

A. Probenahme.

§. 292.

Als Ackerkrume kann die oberste Schicht eines Bodens, welche von der Pflugschar durchbrochen wird, also etwa bis zu einer Tiefe von 30 Cm, betrachtet werden; als Untergrund die darunter liegende Schicht bis zu 60 Cm Tiefe. Soll Ackerkrume oder Untergrund von einer bestimmten Stelle genommen werden, so gräbt man ein viereckiges Loch von etwa 30 bis 50 Cm Quadrat mit senkrechten Seitenwänden und möglichst horizontaler Bodenfläche und nimmt sodann von der einen Seitenwand einen senkrechten, überall gleich mächtigen Abstich als Probe. In ganz entsprechender Weise wäre eine Probe des Untergrundes zu nehmen. Soll die zu analysirende Erde den mittleren Durchschnitt eines Feldes repräsentiren, so nimmt man in gleicher Art Proben von verschiedenen Stellen und mengt dieselben gleichmässig. — Die Proben lässt man vollkommen lufttrocken werden. Im Sommer wird dies erreicht, indem man die Erde in einem flachen Kasten auf einem Speicher stehen lässt, im Winter trocknet man die Erde langsam in einem Trockenschranke bei 30 bis 50° C.

Zu einer vollständigen Bodenanalyse sind etwa 5 Kg Erde erforderlich.

B. Mechanische Analyse.

§. 293.

1. Man wägt die ganze Menge der lufttrockenen Erde, liest zunächst etwa darin befindliche Gerölle und Steine aus, bürstet dieselben ab und wägt sie.

2. Man bringt die Erde jetzt auf ein Blechsieb mit 3 Mm weiten Löchern, befestigt dasselbe auf dem zum Auffangen des Durchgesiebten

*) Mehr oder weniger umfassende Belehrung über die Untersuchung der physikalischen Verhältnisse des Bodens liefern von älteren Autoren Schübler (Grundsätze der Agriculturchemie. Theil II) und Fr. Schulze (Journ. f. prakt. Chem. 47. 241), — von neueren der Entwurf zur Bodenanalyse von Prof. Dr. Emil Wolff, begutachtet von den Mitgliedern der bei der Wanderversammlung deutsch. Agriculturchemiker im Mai 1863 ernannten Commission, den Herren Dr. Bretschneider, Dr. Grouven, Prof. Dr. Knop, Dr. Peters, Dr. Stohmann u. Dr. Zöller (Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1864. Bd. VI, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 85), — ferner E. Wolff's Anleitung zur chemischen Untersuchung landwirthschaftl. wichtiger Stoffe, 3. Aufl. Berlin bei Wiegandt, Hempel u. Parey, 1875, — sodann E. Heiden, Denkschrift zur Feier des 25jährigen Bestehens der agriculturchemischen Versuchsstation Pommritz, Hannover bei Ph. Cohen. 1883. S. 152 ff. — Speciell über das Absorptionsvermögen des Bodens und die Methoden, dasselbe zu bestimmen, belehren namentlich die Abhandlungen von v. Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. 105. 113), — A. Salomon (Landw. Versuchsstat. 9. 351), — R. Biedermann (daselbst 11. 1), — Cl. Treutler (das.

bestimmten Siebboden und siebt, so lange etwas hindurchgeht. Zurückbleibende Knollen zerkleinert man in einer Reibschale unter mässigem Druck, am besten mittelst eines hölzernen Pistills, und siebt dann wiederum. Die abgesiebte Erde wird wohl aufbewahrt. Man stellt das Sieb jetzt in eine Schale, giesst Wasser*) hinein, so dass der Inhalt des Siebes bedeckt ist, lässt längere Zeit stehen und wäscht dann mit der Hand oder mittelst eines Pinsels, bis aller Thon von den Steinchen entfernt ist. Zuletzt spült man letztere mit etwas Wasser ab, schüttet den Inhalt des Siebes in eine Schale, trocknet bei 125° C. und wägt. Das Gewogene ist Kies. Glüht man den so getrockneten Kies bei Luftzutritt, so drückt die Gewichtsabnahme — vorausgesetzt, dass der Kies aus solchen Steinchen und Gebirgstrümmern besteht, welche beim Glühen kein Wasser, keine Kohlensäure, überhaupt keine flüchtigen Bestandtheile abgeben — die Menge der zum Kies gehörenden organischen Materien aus. Den Inhalt der Schale, in welcher sich die von dem Kies mit Wasser abgespülte Erde befindet, lässt man langsam, zuletzt bei 30 bis 50° C., eintrocknen, mischt die zurückbleibende Erde mit der trocken abgesiebten gleichförmig, lässt dieselbe einige Tage an einem dunst- und staubfreien Orte bei mittlerer Temperatur in möglichst dünner Schicht ausgebreitet liegen und bringt sie sodann als lufttrockene Feinerde (nach E. Wolff's Bezeichnung) in gut zu verschliessende Gläser.

Ich muss jedoch hierbei bemerken, dass der Begriff der Feinerde, den man selbstverständlich nicht auf wissenschaftlichem Wege, sondern nur auf dem der Vereinbarung feststellen kann, bisher noch nicht vereinbart worden ist. Während z. B. oben nach E. Wolff's Vorschlag, der auch von vielen anderen Agriculturchemikern angenommen worden ist, der Theil der Erde Feinerde genannt worden ist, welcher durch ein Sieb von 3 Mm Lochweite geht, wählen Andere 2 Mm und nicht Wenige noch weit feinere Siebe, um zu „Feinerde" zu gelangen, so Heiden (Denkschrift, S. 119) und Grandeau**) solche von 1 Mm, E. Dietrich***) solche von 0,66 Mm, A. Müller†) sowie Knop solche von 0,2 bis 0,3 Mm††). — Wie leicht

14. 301), — W. Knop (Zeitschrift f. analyt. Chem. 13. 101, — 14. 241, — 15. 171), — W. Pillitz (daselbst 14. 55 u. 282), — A. Lissauer (landw. Versuchsst. 19. 11), — van Bemmelen (daselbst 21. 135 u. 23. 265), — König (das. 26. 400), — und über das Verhalten des Bodens zu Wasser die Abhandlungen von F. Seelheim (Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 387), — H. Fleck (Dingl. polytech. Journ. 238. 93), — Armsby (landwirthsch. Versuchsstat. 21. 397) — und Heiden (daselbst 26. 407).

*) Zu allen Operationen ist destillirtes Wasser zu verwenden, vergl. S. 661, Anmerkung.

**) Dessen Handb. f. agriculturchem. Analysen, deutsch von Henneberg. Berlin bei Wiegand, Hempel u. Parey. 1879. S. 103.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 298.

†) Daselbst 5. 443.

††) Nach A. Mayer besitzen die grössten Partikelchen der Knop'schen Feinerde 0,3 Mm Durchmesser (Böckmann chem. techn. Untersuchung. Berlin. bei J. Springer. 1884. 2. 664).

zu ersehen, führt daher die Vergleichung der Analysen von nicht weiter bezeichneter Feinerde zu ganz irrigen Vorstellungen, denn vergleichbar sind die Analysen nur dann, wenn sie sich auf in gleicher Weise hergestellte Feinerde beziehen.

Im Folgenden bezieht sich der Name Feinerde stets auf solche nach E. Wolff's Bezeichnung, doch passen die anzugebenden analytischen Methoden natürlich auch auf alle sonstigen Feinerden.

3. Zur weiteren mechanischen Trennung der lufttrockenen Feinerde sind sehr verschiedene Methoden in Vorschlag und Anwendung gekommen. Manche Agriculturchemiker empfehlen sogleich zum Schlämmen überzugehen und den von den feinsten abschlämmbaren Theilchen getrennten Sand durch Siebe von verschiedener Lochweite in Sande von verschiedener Feinheit zu trennen, Andere wenden erst solche Siebe an und trennen nur die durch das feinste Sieb getriebenen Antheile durch Schlämmapparate. Zur Trennung durch Siebe werden aber solche von verschiedenen Lochweiten empfohlen und zum Schlämmen ziehen Manche sogenannte Spülapparate, Andere Sedimentirapparate vor. Es ergibt sich leicht, dass sonach die nach abweichenden Methoden erhaltenen Resultate nicht genau übereinstimmen können. Wird schon hierdurch eine Vergleichung der erhaltenen Resultate schwierig, so wird dieselbe weiter erschwert durch den Umstand, dass man dem Sande von verschiedener Feinheit abweichende Namen gegeben hat, wie grandiger Sand, grober Sand, feiner Sand, thoniger Sand oder feiner Kies, Perlsand, grober Sand, feiner Sand oder Grobkies, Mittelkies, Feinkies, Grobsand, Feinsand u. s. w.

Aber auch hiermit sind die aufzuzählenden Ursachen, weshalb bei mechanischer Trennung der Gemengtheile einer Feinerde Resultate erhalten werden können, welche gar nicht übereinstimmen, und weshalb namentlich die Menge des Thones zu hoch, oft viel zu hoch gefunden wird, keineswegs erschöpft. Die wesentlichste Fehlerquelle der meist angewandten Methoden ist vielmehr die, dass alle auf gewöhnliche Art ausgeführten Schlämmanalysen den in der Erde enthaltenen Thon nicht rein, sondern gemengt liefern mit feinem Sand und unter Umständen mit fein vertheiltem kohlensaurem Kalk [Schlösing*), Grandeau**), F. Sestini***), N. Pellegrini †)].

Es kann nun hier nicht meine Aufgabe sein, alle in Vorschlag gekommenen Methoden der mechanischen Analyse zu besprechen. Ich begnüge mich vielmehr damit, im Folgenden zu beschreiben:

a) eine der besten rein mechanischen Methoden, und zwar die von E. Wolff ††) etwas modificirte W. Knop'sche Verfahrungsweise, und

*) Compt. rend. 78. 1276.

**) Dessen Handbuch (s. o.) S. 104.

***) Landwirthschaftl. Versuchsstat. 25. 47.

†) Daselbst 25. 48.

††) Dessen Anleitung zur chem. Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe. 3. Aufl. S. 9.

b) die Schlösing'sche Methode, welche mechanische Scheidung mit chemischer Vorbereitung verbindet und nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen den in der Erde enthaltenen Thon allein richtig ergibt.

a. Rein mechanische Methode.

§. 294.

Von den mancherlei Methoden führe ich hier die von E. Wolff modificirte Knop'sche an, weil sie mit sehr einfachen Hülfsmitteln so gute Resultate liefert, als solche von einer rein mechanischen Analyse zu erwarten sind. In Betreff der übrigen Methoden aber verweise ich auf die in der Anmerkung aufgeführten Originalabhandlungen und Werke *).

Man kocht 50 Grm. der lufttrockenen Feinerde mit destillirtem Wasser andauernd, bringt in ein Messingblechsieb, dessen Löcher 1 Mm Durchmesser haben, welches der Art in eine Schale mit Wasser gestellt worden, dass der Inhalt des Siebes bedeckt ist, und operirt wie oben angegeben, um die Gemengtheile, welche grösser als 1 Mm sind, von den feineren zu trennen. In gleicher Weise verfährt man dann mit diesen unter Anwendung eines Siebes von 0,5 Mm und dann eines solchen von 0,25 Mm Lochweite. Die auf den Sieben verbleibenden Antheile behandelt man wie oben den Kies. Hat man viele Bodenanalysen zu machen, so empfehlen sich Siebsatzschlämmapparate, bei welchen die Siebe von verschiedener Feinheit in einander passend hergestellt sind, so dass dieselben ein System bilden, welches in einen weiten und tiefen mit Wasser gefüllten Glascylinder eingehängt wird. Die Siebe, deren Inhalt durch rotirende Bürsten in Bewegung erhalten wird, functioniren alsdann gleichzeitig und die Arbeit wird wesentlich beschleunigt.

Die weitere Trennung des durch das feinste Sieb gegangenen Antheils in Feinsand und feinste abschlämmbare Theilchen (von E. Wolff Staub genannt) bewirkt man mittelst einer Schlämmflasche von reichlich 1 Liter Inhalt und etwa 20 Cm Höhe, in deren Hals man später mittelst eines durchbohrten Stopfens einen Heber einsetzt, dessen bis auf den Boden der Flasche reichender kürzerer Schenkel am unteren Ende etwas aufwärts gebogen ist. Man bringt die durch das feinste Sieb gegangene

*) Von den Schlämmapparaten, welche zur Abtheilung der Spülapparate gehören, habe ich bereits Bd. II, S. 347 und 348 auf den Schulze'schen und Schöne'schen hingewiesen. Weitere zu derselben Kategorie gehörende Apparate sind angegeben worden von Nöbel (vergl. E. Wolff's Abhandlungen in der Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 90 und in den landwirthschaftl. Versuchsstat. 8. 408), — E. Dietrich (Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 295) — und Al. Müller (daselbst 16. 83). Kleinere Modificationen des Schöne'schen Apparates sind von E. Heiden (Denkschrift S. 121) und von C. Holthof (Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 34) empfohlen worden. — Weitere Sedimentirapparate sind construirt worden von Knop (dessen Bonitirung der Ackererde. 2. Aufl. S. 50 ff.) — J. Kühn (Böckmann's chem. techn. Untersuchungen. Berlin bei J. Springer. 2. 665), — R. Deetz (Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 428).

Masse in die Schlämmflasche, füllt diese bis auf etwa 18 Cm Höhe mit destillirtem Wasser *), schüttelt tüchtig, lässt eine bestimmte Zeit stehen, setzt den Heber ein, trennt die trübe Flüssigkeit von dem Bodensatz, giesst wieder destillirtes Wasser auf, schüttelt, lässt stehen, zieht wieder ab u. s. w. Wolff empfiehlt nach dem Umschütteln und vor dem Abziehen erst 1 Stunde, dann $^1/_2$ Stunde, hierauf $^1/_4$ Stunde und zuletzt nur 5 Minuten stehen zu lassen und für jede Zeitdauer die Operation im Ganzen dreimal vorzunehmen. Man spült schliesslich den Feinsand in eine Schale und behandelt ihn wie die anderen Sande.

Zur Gewinnung und Bestimmung der feinsten abschlämmbaren Theilchen erwärmt man die vereinigten trüben Schlämmwasser in grossen Schalen, bis sie sich vollkommen geklärt haben, zieht alsdann die klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers so weit als möglich ab, spült den Niederschlag in eine Porzellanschale, trocknet darin ein, bringt den Rückstand in eine Platinschale oder einen Porzellantiegel, trocknet bei 125° C., wägt, glüht bei Luftzutritt und wägt dann wieder.

Um die Abscheidung der feinsten abschlämmbaren Theilchen aus dem Schlämmwasser zu beschleunigen, wurde von A. Müller**) ein Zusatz von Ammoniakseife, von Fr. Schulze ein solcher von kohlensaurem Ammon empfohlen. Nach E. Laufer***) führen aber beide Methoden nicht zu günstigen Resultaten, während nach ihm das Erwärmen der Schlämmwasser die Klärung sehr befördert. Vergleiche jedoch hierzu die Einrede von A. Müller†).

Addirt man die in angegebener Art ermittelten Gemengtheile der lufttrockenen Feinerde, so erhält man, wenn man sie auf Procente berechnet, nicht 100, sondern weniger. Der Unterschied ist gleich der in der Feinerde enthaltenen Feuchtigkeit. Eine Controle des so gefundenen Resultats liefert die in §. 296. 1. vorzunehmende directe Feuchtigkeitsbestimmung. Hat man die directe Bestimmung der feinsten abschlämmbaren Theilchen unterlassen, dagegen die directe Feuchtigkeitsbestimmung bei 125° C. ausgeführt, so erfährt man die Menge jener aus der Differenz, wenn man die Summe der bei 125° C. getrockneten Sande und der Feuchtigkeit von 100 abzieht.

Da der Feuchtigkeitsgehalt verschiedener Feinerden sehr verschieden sein kann, so empfiehlt es sich, zum Behufe der Vergleichung die erhaltenen Zahlen auf bei 125° C. getrocknete Substanz zu beziehen. Man wird somit die Resultate der rein mechanischen Analyse der untersuchten Erde zweckmässig also darstellen:

---

*) Mit Brunnenwasser lässt sich der Schlämmprocess nicht durchführen, weil die geringsten Spuren von Kalk-, Magnesia- und Alkalisalzen den Thon gewissermaassen coaguliren, und mit dem Sande ausfällen. (Schlösing, Grandeau a. a. O. S. 105.)

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 243.

***) Landwirthschaftl. Versuchsstation. 18. 61; Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 398.

†) Landwirthschaftl. Versuchsstation. 24. 65.

100 Theile bei 125° getrockneter Feinerde enthalten (z. B.):

		Feuerbeständige Substanzen	Verbrennliche oder flüchtige Substanzen
7,51	Sand von 1 bis 3 Mm Durchmesser . .	6,91	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc. .		0,60
30,96	Sand von 0,5 bis 1 Mm Durchmesser . .	30,05	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc. .		0,91
32,71	Sand von 0,25 bis 0,5 Mm Durchmesser	31,61	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc. . .		1,10
17,63	Sand von geringerem Durchmesser als 0,25 Mm	16,77	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc. .		0,87
11,19	Feinste Theile	10,36	
	Dazu gehörige organ. Substanzen etc. .		0,82
100,00		95,70	4,30

7,16 Kies, zu 100 Thln. bei 125° C. getrockneter Feinerde gehörend,
2,10 Steine, zu „ „ „ „ „
5,03 Feuchtigkeit, zu 100 Thln. bei 125° C. getrockneter Feinerde gehörend (in lufttrockenem Zustande).

Den Glühverlust, welchen die bei 125° getrockneten Gemengtheile der Erde beim Glühen an der Luft erleiden, kann man nicht ohne Weiteres als durch Verbrennen von organischen Materien bedingt betrachten, da der bei 125° C. getrocknete Thon beim Glühen Wasser abgibt, Kalksand Kohlensäure verliert u. s. w. Entwichene Kohlensäure lässt sich dem Rückstande meist dadurch wieder ersetzen, dass man denselben mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon befeuchtet, damit eintrocknet, diese Behandlung mehrmals wiederholt und schliesslich sehr gelinde glüht. Vergl. hierzu §. 296. 2. Die so erhaltenen Zahlen für organische Materien bleiben aber immer nur Annäherungswerthe, welche bei manchen Erden dem wahren Gehalte nahe kommen, bei anderen aber weit davon abweichen, wie dies aus vielen Bodenuntersuchungen zu ersehen ist, z. B. aus denen von G. Loges*).

b. Schlösing's Methode**).

§. 295.

Dieselbe hat den Zweck, in der Feinerde folgende Bestandtheile zu ermitteln:

1. den in Säuren unlöslichen Sand,
2. den Thon,
3. die Humussubstanzen,

*) Landwirthschaftl. Versuchsstation. 28. 238.

**) Compt. rend. 78. 1276, — Grandeau's Handbuch S. 105.

4. den kohlensauren Kalk,
5. die Feuchtigkeit.

Man rührt 10 Grm. lufttrockener Feinerde in einer Porzellanschale durch Aufspritzen kleiner Mengen destillirten Wassers zu einem steifen Teige an, setzt dann mehr Wasser zu und vertheilt darin mit Hülfe des Fingers die Erde gleichmässig und vollständig. Man giesst nun die trübe Flüssigkeit unter Zusatz destillirten Wassers in ein Becherglas von 250 bis 300 CC. Inhalt ab, bis die ganze Menge der Erde zertheilt und abgeschlämmt ist. Die Menge des Wassers ist so zu bemessen, dass man nicht mehr als 200 bis 250 CC. Flüssigkeit erhält. Man setzt jetzt tropfenweise Salzsäure zu, bis der kohlensaure Kalk vollkommen gelöst ist, wobei zugleich der humussaure Kalk zersetzt wird, und unterstützt bei an Kalk reichen Erden die Einwirkung durch gelindes Erwärmen. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, trennt man Lösung und Niederschlag durch Decantiren und Filtriren und wäscht schlieslich den aufs Filter gebrachten Rückstand vollständig aus. Will man den Kalk direct bestimmen, so kann dieses in der Flüssigkeit nach dem unten (§. 298. a.) beschriebenen Verfahren geschehen.

Man spritzt jetzt den Inhalt des Filters unter Verwendung geringer Wassermengen in das zuvor gebrauchte Becherglas ab, setzt 0,5 Grm. Kalihydrat oder 2 bis 3 CC. Ammonflüssigkeit zu, lässt unter öfterem Umrühren 4 bis 5 Stunden einwirken und bringt hierdurch die dem Thone anhaftenden Humussubstanzen in Lösung. Man füllt nun das Becherglas fast mit destillirtem Wasser, rührt gründlich um, lässt 24 Stunden*) stehen, zieht die über dem sandigen Bodensatz stehende Flüssigkeit mittelst eines Hebers in eine etwa 1,5 Liter fassende Flasche ab, ersetzt die abgezogene Flüssigkeit durch destillirtes Wasser, rührt um, lässt wieder 24 Stunden stehen und wiederholt dies etwa sechsmal**), bis die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheint. Die 1,5-Liter-Flasche enthält jetzt den gesammten Thon und die Humussubstanz, letztere in alkalischer Lösung, das Becherglas aber den Sand, welcher nun nach der in §. 294 angegebenen Methode in Sorten von verschiedener Feinheit zerlegt werden kann.

Zu der den Thon enthaltenden Flüssigkeit fügt man 5 bis 10 Grm. Chlorkalium, um das Absetzen des Thones zu befördern, lässt die Flüssigkeit sich vollständig klären, hebt dieselbe, so weit thunlich, ab, decantirt durch ein Filter, bringt schliesslich den gesammten Thon auf das Filter, wäscht denselben mit destillirtem Wasser aus, bis das zuletzt Aufgegossene nicht mehr abläuft, was dann der Fall ist, wenn dasselbe kein Chlorkalium mehr enthält. Man hebt nun das klare Wasser von dem am Filter fest haftenden Thon ab, breitet dieses auf Fliesspapier aus, bis sich der Thon ablösen lässt, bringt diesen in eine gewogene Platinschale, trocknet

*) Nach Sestini a. a. O. S. 47 genügen 12 Stunden.

**) Sestini hält 12malige Wiederholung für nothwendig.

ihn bei 150° C. und wägt. Sollte etwas am Filter hängen geblieben sein, so äschert man dasselbe ein und vereinigt den gebliebenen Rückstand mit der Hauptmenge des Thons.

Zu der vom Thone getrennten gefärbten Flüssigkeit setzt man Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaction, kocht, bis die Kohlensäure entfernt ist, fällt mit essigsaurem Bleioxyd, bis die überstehende Flüssigkeit farblos erscheint, lässt absitzen, decantirt, filtrirt, wäscht aus, trocknet etwas, entfernt den Niederschlag vom Filter, trocknet ihn bei 100° C. und wägt. Man erhitzt ihn nun bei Luftzutritt vorsichtig, oxydirt etwa reducirtes Blei mit salpetersaurem Ammon, wägt den Rückstand, zieht ihn von dem Gewicht des humussauren etc. Bleioxyds ab und bringt die Differenz als Humussubstanzen in Rechnung.

Zur Bestimmung der Feuchtigkeit endlich trocknet man eine besondere Probe der lufttrockenen Feinerde bei 150° C. bis zu constantem Gewicht.

C. Chemische Analyse.

§. 296.

Wenn man bei der chemischen Analyse den Boden als ein Ganzes behandeln und durch die Analyse nur ermitteln wollte, welche Mengen von Kali, Kalk, Phosphorsäure, Kieselsäure, Thonerde etc. überhaupt zugegen sind, so würde man zwar rasch zum Ziele kommen, aber die Resultate gestatteten gar keinen Schluss in Betreff des Löslichkeitszustandes, in welchem sich die einzelnen Bestandtheile befinden. — Wenn man dagegen einen Boden nach und nach mit verschiedenen Lösungsmitteln behandelt, z. B. erst mit reinem Wasser, dann mit Wasser, welches Kohlensäure und Ammonsalze enthält, mit kalter Salzsäure, mit kochender Salzsäure und endlich mit concentrirter Schwefelsäure, so erhält man zwar einen gewissen Aufschluss über die Löslichkeitsverhältnisse der Bodenbestandtheile, aber es nimmt alsdann auch die Analyse eine überaus complicirte Gestalt an und erfordert einen ausserordentlichen Aufwand an Arbeit und Zeit. Da nun noch hinzukommt, dass die Kraft des Bodens, einzelne Stoffe fester zu binden als andere, dem vollständigen Ausziehen der in einem bestimmten schwachen Lösungsmittel löslichen Stoffe entgegenwirkt, so musste nothwendig eine gewisse Unsicherheit eintreten bezüglich der Art, wie die chemische Analyse eines Bodens am besten vorzunehmen sei.

Das steht fest, dass Bodenanalysen nicht vergleichbar sind, wenn sie unter Anwendung ganz verschiedener Lösungsmittel ausgeführt werden, und dass sich somit die Chemiker — sollen anders Bodenanalysen überhaupt Nutzen gewähren — verständigen müssen, die Analysen unter Anwendung ganz bestimmter Lösungsmittel vorzunehmen. Leider sind aber unsere Erfahrungen noch nicht hinreichend, um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden, bei welcher analytischen Behandlung die Ergebnisse der Analyse die praktisch brauchbarste Form annehmen, d. h. die Form, bei

welcher sie, wenn man gleichzeitig die in Betreff desselben Bodens gemachten landwirthschaftlichen Erfahrungen ins Auge fasst, zu den klarsten und sichersten Schlussfolgerungen führen, und es sind daher selbstverständlich auch die Ansichten der Chemiker in Betreff der bei der Bodenanalyse zu verwendenden Lösungsmittel noch getheilt.

Da nun von den mancherlei in Vorschlag gebrachten Methoden zur Behandlung der Erden mit Lösungsmitteln sich noch keine allgemeine Anerkennung erworben hat oder als eine allgemein vereinbarte betrachtet werden kann, so beschreibe ich im Folgenden den Gang der Analyse so, wie er mir schon bei Abfassung der ersten Auflagen dieses Werkes als der entsprechendste erschienen ist und und wie er mir auch jetzt noch, natürlich verbessert durch die inzwischen gemachten Erfahrungen, als der zur praktischen Ausführung geeignetste erscheint.

Soll im Hinblick auf bestimmte Zwecke die Untersuchung noch mehr ausgedehnt und das Verhalten des Bodens zu weiteren Lösungsmitteln, etwa zu Kohlensäure oder zu Ammonsalze enthaltendem Wasser, ermittelt werden, so kann dies ohne weitere Anleitung geschehen, da die Herstellung derartiger Auszüge und die Bestimmung der darin gelösten Bestandtheile im Wesentlichen so ausgeführt werden, wie es beim Wasserauszug beschrieben werden wird.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Man wägt von der lufttrockenen Feinerde etwa 3 bis 5 Grm. in einem Platintiegel oder einem Platinschälchen ab, trocknet bei 125° C. bis zu constantem Gewicht und bestimmt die Gewichtsabnahme.

2. Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers.

Man glüht die bei 125° C. getrocknete Erde bei Luftzutritt und zwar erst über der einfachen Lampe, zuletzt über dem Gebläse, bis zu constantem Gewicht. Hierbei erhält man eine Gewichtsabnahme durch das entweichende chemisch gebundene Wasser, die entweichende Kohlensäure und Salpetersäure, die ausgetriebenen Ammonverbindungen und die verbrennenden organischen Substanzen von humusartiger und anderer Beschaffenheit, dagegen unter Umständen eine Gewichtszunahme durch Sauerstoffaufnahme, welche vorhandene Eisenoxydul- und Manganoxydulverbindungen oder Schwefelmetalle erleiden. Man kann daher aus der Gewichtsabnahme beim Glühen an der Luft erst dann das chemisch gebundene Wasser aus der Differenz berechnen, wenn alle weiteren, auf die Gewichtsabnahme oder Gewichtszunahme Einfluss ausübenden Substanzen bestimmt sind. Aber auch dann bleibt der gefundene Ausdruck nur ein annähernder, weil manche der influirenden Werthe nicht völlig genau bestimmt werden können.

3. Bestimmung der in Wasser löslichen Substanzen*).

§. 297.

Zur Darstellung des Wasserauszugs kann man eine der folgenden Methoden wählen:

α. Man wägt so viel lufttrockene Feinerde ab, dass darin 1000 Grm. bei 125° C. getrocknete Erde enthalten sind, bringt sie in eine etwa 6 Liter haltende Flasche, fügt so viel destillirtes Wasser**) hinzu, dass das Wasser unter Hinzurechnung der in der abgewogenen Erde bereits enthaltenen, bei 125° C. entweichenden Feuchtigkeit 5000 CC. beträgt und markirt den Flüssigkeitsstand in der Flasche durch ein anzuklebendes Papierstreifchen oder dergl.***). — Man lässt das Wasser drei Tage lang unter häufigem Schütteln oder Rollen der Flasche mit der Erde in Berührung, lässt alsdann absitzen, zieht die fast klare Flüssigkeit mittelst eines Hebers in eine andere Flasche ab, lässt wieder zwei Tage stehen, zieht aufs Neue ab und filtrirt, wenn nöthig. 1000 CC. der so erhaltenen Flüssigkeit enthalten die von Wasser gelösten Bestandtheile aus 200 Grm. bei 125° C. getrockneter Erde, welche im Durchschnitt 0,1 bis 0,15 Grm. betragen.

β. Nach Fr. Schulze. Man bedarf zu dieser Extractionmethode einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche von etwa 2 Liter Inhalt, welche auch unten an der Seitenwand noch einen Tubulus hat. In den mittleren Hals passt luftdicht ein weiter, oben offener, unten verjüngter Glascylinder. In diesen bringt man so viel der lufttrockenen Feinerde, dass darin 1000 Gramm der bei 125° C. getrockneten Erde enthalten sind, nachdem man in den verjüngten unteren Theil zuerst einen lockeren Pfropfen von Badeschwamm, auf diesen gesiebten reinen Kies und über diesen noch so viel ausgewaschenen feinen Sand gebracht hat, dass durch denselben noch ein kleiner Theil des weiteren Röhrentheiles erfüllt wird. In einen der beiden anderen oberen Tubuli wird ein mit einer Luftpumpe in Verbindung stehendes Rohr eingepasst, der andere und der unten seitlich befindliche sind verschlossen. Man befeuchtet die Erde mit Wasser, giesst

*) Vergleiche hierzu die Anmerkung in meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 15. Aufl. S. 435.

**) E. Wolff empfiehlt, ein Viertel des zu verwendenden Wassers mit Kohlensäure zu sättigen.

***) Diese Marke ist nur dann erforderlich, wenn man nach Entfernung des ersten wässerigen Auszuges einen zweiten, dritten etc. Aufguss mit gleichen Wassermengen herstellen will, um auch deren Bestandtheile zu bestimmen, worauf von einigen Agriculturchemikern Werth gelegt wird (vergl. E. Wolff's Anleitung zur chemischen Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe, dritte Aufl. S. 25). — Vollständig erschöpfen lässt sich übrigens eine Erde auch durch oft wiederholtes Ausziehen mit Wasser nicht, einmal wegen ihres Absorptionsvermögens für viele Stoffe, sodann wegen der langsamen aber fortwährenden Zersetzung der darin enthaltenen organischen Substanzen (vergl. hierzu A. Cossa, Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 162).

von Zeit zu Zeit solches nach, lässt so 24 Stunden stehen, verdünnt alsdann die Luft in der Flasche und veranlasst so ein rascheres Ablaufen des aufgegossenen und mit den löslichen Theilen der Erde beladenen Wassers. Ist die Flasche fast angefüllt, so öffnet man den dritten Tubulus oben und entleert sie durch den unteren *). Der so erhaltene Wasserauszug ist vollkommen klar. In der Regel genügt es, das Ausziehen fortzusetzen, bis man 5 Liter Wasserauszug hat. Verfährt man in dieser Weise, so hat der nach *β.* dargestellte Auszug dieselbe Concentration wie ein nach *α.* erhaltener.

In dem Wasserauszuge sind gewöhnlich folgende Substanzen enthalten und somit, wenn man dies für nöthig hält und die Mengen der Substanzen nicht zu klein sind, zu bestimmen: Kali, Natron, Ammon, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd, vielleicht auch -Oxydul, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Chlor, Kieselsäure, zuweilen Kohlensäure, und Humussubstanzen. Zur Bestimmung derselben verfährt man zweckmässig also:

a. 2000 CC. der Lösung verdampft man in einer Platinschale, trocknet den Rückstand bei 125° C. und wägt. Das erhaltene Gewicht notirt man als Gesammtmenge der in Wasser löslichen Bestandtheile. Man glüht den Rückstand alsdann längere Zeit gelinde bei Luftzutritt, befeuchtet mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammon, verdampft, glüht gelinde und wägt. — Die Gewichtsabnahme rührt her vom Verbrennen der organischen Substanzen und dem Entweichen der Salpetersäure und der Ammonverbindungen. Zieht man die Werthe der beiden letzteren von der Gewichtsabnahme ab, so erhält man die Humussubstanzen.

Den Rückstand übergiesst man mit Wasser und etwas Salzsäure, bringt in eine Porzellanschale, fügt etwas Salpetersäure zu, verdampft zur Trockne, nimmt wieder mit Salzsäure und Wasser auf und filtrirt. Auf dem Filter bleibt die Kieselsäure, zuweilen gemengt mit etwas Kohle, die aber beim Glühen verbrennt **). Die salzsaure Lösung theilt man in zwei gleiche Theile: *α* und *β*.

α versetzt man mit Ammon bis alkalisch, dann mit Essigsäure in geringem Ueberschuss, fügt einen Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung zu, so dass die Flüssigkeit röthlich wird, erhitzt zum Sieden und filtrirt. Den Niederschlag löst man nach dem Auswaschen in Salzsäure, verdampft die Lösung mit Salpetersäure und bestimmt die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode (Bd. II, S. 649). Aus der von dem basisch phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man den Kalk durch oxalsaures Ammon und aus dem davon getrennten Filtrat die Magnesia mit phosphorsaurem Ammon (Bd I, S. 557 [37]).

*) Fehlt an der Flasche der untere Tubulus, so entleert man sie mittelst eines Hebers.

**) War der Wasserauszug nicht ganz klar, so ist die so erhaltene Kieselsäure mit Thon gemengt und muss von demselben durch Auskochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron getrennt werden (vergl. Bd. II, S. 341. b).

β versetzt man ebenfalls mit Ammon bis alkalisch, dann mit Essigsäure in schwachem Ueberschuss, erhitzt zum Sieden, wenn die Flüssigkeit röthlich sein sollte, und filtrirt. Dieser Niederschlag enthält alles Eisenoxyd. Zur Bestimmung desselben löst man ihn nach dem Auswaschen in Salzsäure, fügt Weinsteinsäure, Ammon und Schwefelammonium hinzu, lässt absitzen, filtrirt, führt das Schwefeleisen in Eisenoxyd über und wägt dieses (Bd. I, S. 285 b). (Sollte der das Eisenoxyd enthaltende Niederschlag auch Thonerde enthalten, so müsste man denselben nach Bd. II, S. 646 behandeln.)

Aus der von dem phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit fällt man die Schwefelsäure durch ein wenig Chlorbaryum, verdampft das Filtrat zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch Glühen, setzt Wasser zu, fällt die Magnesia durch eine sehr geringe Menge Kalkmilch und verfährt überhaupt zur Gewinnung reiner Chloralkalimetalle und zur Bestimmung des Kalis und Natrons nach Bd. II, S. 210. Sollte die Zusammensetzung des in Wasser löslichen Antheils der Erde Veranlassung zu der Befürchtung geben, es könnte beim Glühen des Abdampfungsrückstandes Schwefelsäure entwichen oder reducirt worden sein, so müsste die Schwefelsäure in einer besonderen Portion der Wasserlösung nach § 205. 2. bestimmt werden.

b. 1000 CC. der Lösung verdampft man in einer nicht zu grossen Porzellanschale zur Trockne und bestimmt einen möglichen Gehalt an kohlensauren Salzen und somit an gebundener Kohlensäure mittelst $^1/_{10}$-Normalsalpetersäure und $^1/_{10}$-Normalnatronlauge (welche frei von Chlormetallen sein müssen) nach Bd. II, S. 283, 3, unter Anwendung eines von Chlorverbindungen freien Indicators (z. B. etwas Phenolphtalein [Bd. II, S. 266]). — Man setzt alsdann etwas reines kohlensaures Natron zu, verdampft zur Trockne, glüht gelinde, behandelt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, säuert alsdann mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd (Bd. I, S. 467. a).

c. Salpetersäure (auch etwa vorhandene salpetrige Säure) und Ammon, wenn dieses in der Wasserlösung überhaupt in bestimmbarer Menge vorhanden sein sollte, ermittelt man in weiteren Antheilen der Lösung nach den Methoden, welche bei der Analyse natürlicher Gewässer besprochen worden sind (Band II, S. 154 und 175). Natürlich können zur Bestimmung der Salpetersäure auch einige der §. 149 beschriebenen Methoden angewandt werden, nämlich alle diejenigen, deren Ausführung auch bei Gegenwart organischer Substanzen möglich ist, und welche auch dann noch genügend genaue Resultate liefern, wenn nur geringe Mengen von Salpetersäure zu bestimmen sind. Zur Besprechung weiterer Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure wird der Abschnitt V, Analyse der Düngerarten, Gelegenheit bieten.

4. Bestimmung der in Salzsäure löslichen Substanzen*).

§. 298.

Man wägt so viel lufttrockene Feinerde ab, dass darin 100 Grm. bei 125° C. getrocknete Erde enthalten sind, übergiesst sie in einer 400 bis 500 CC. fassenden Kochflasche mit 50 CC. Wasser, mischt gleichförmig, erhitzt auf dem Wasserbade und fügt alsdann Salzsäure von 1,149 spec. Gew., entsprechend 30 Proc. Chlorwasserstoff, in Portionen von je 2 CC. allmählich und unter Umschütteln zu, bis bei dem letzten Zusatze kein durch entweichende Kohlensäure verursachtes Aufbrausen mehr erfolgt**). Man fügt nun ein der bereits vorhandenen Flüssigkeit (Wasser sammt der schon zugesetzten Salzsäure) gleiches Volumen der oben genannten Salzsäure zu, erhitzt die Kochflasche unter häufigem Umschütteln etwa 5 Stunden lang auf dem Wasserbade, bringt dann deren Inhalt in eine gewogene Porzellanschale, spült mit Wasser nach, setzt 10 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu und verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne. Man fügt nunmehr 50 CC. Salzsäure von 1,10 spec. Gew., entsprechend 20 Proc. Chlorwasserstoff, hinzu, lässt eine Stunde stehen, erhitzt eine Stunde lang auf dem Wasserbade, fügt dann etwa 200 CC. Wasser zu und trennt Lösung und Ungelöstes durch Decantation durch ein Filter und vollständiges Auswaschen des Rückstandes. Die Flüssigkeit sammelt man in einer Literflasche mit Marke. Erkennt man, dass das Filtrat sammt Waschwasser mehr als 1 Liter geben wird, so fängt man die letzten Waschwasser gesondert auf, concentrirt sie durch Abdampfen und bringt dann erst in die Literflasche, deren Inhalt — nach dem Auffüllen bis zur Marke — durch Schütteln gleichmässig zu mischen ist.

Das Filter breitet man auf einer Glasplatte aus, spritzt seinen Inhalt in die Schale, worin sich die Hauptmasse des Ungelösten befindet, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, wägt die Schale sammt Inhalt und lernt so die Gewichtsbeziehung des ungelösten Rückstandes zur abgewogenen Feinerde kennen. Man zerreibt denselben dann, so dass er sich gut mischen lässt, bringt das gleichförmig gemengte Pulver in ein Glas mit Glasstöpsel und verfährt damit nach 5., mit der auf 1 Liter gebrachten salzsauren Lösung aber verfährt man also ***):

---

*) In die salzsaure Lösung gehen von anorganischen Substanzen namentlich über vorhandene Oxyde und Oxydhydrate, die Basen der Carbonate, die Phosphate, die Sulfate, die Basen der durch Salzsäure zersetzbaren Silicate nebst einem kleinen Theile der Kieselsäure derselben.

**) Sollte die Masse so schäumen, dass ein Heraustreten des Schaumes zu besorgen wäre, so genügen einige Tropfen Weingeist zur Beseitigung des Schaumes.

***) In Betreff einer wesentlich anderen Methode zur Behandlung der salzsauren Lösung vergl. P. Latschinow, Zeitschrift f. analyt. Chem. 7, 211.

a. 300 CC., entsprechend 30 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde, verwendet man zur Bestimmung des Eisenoxyds *), der Thonerde, des Mangans, des Kalks und der Magnesia und verfährt zu dem Zwecke nach einer der in §. 161 beschriebenen Methoden und zwar in der Regel nach §. 161. 2. Da die Anwesenheit von Phosphorsäure und Kieselsäure einige kleine Modificationen nöthig macht und auch in Betreff der Manganbestimmung Einiges zuzufügen ist, so skizzire ich das Verfahren hier nochmals kurz. Man entfernt den zu grossen Säureüberschuss durch Abdampfen, neutralisirt fast mit kohlensaurem Natron und fällt mit essigsaurem Natron, Bd. I, S. 577 (85). Den ausgewaschenen Niederschlag löst man in Salzsäure, filtrirt, bestimmt etwa ungelöst bleibende Kieselsäure, theilt das Filtrat, nachdem man es mit der salzsauren Lösung der Thonerdenachfällung, von der sogleich die Rede sein wird, vereinigt hat, in zwei gleiche Theile, bestimmt im einen das Eisen gewichtsanalytisch, Bd. I, S. 573 (77), oder maassanalytisch, Bd. I, S. 288, b. α., im anderen durch Fällen mit Ammon, Glühen und Wägen des Niederschlages das Eisenoxyd, die Thonerde sammt Phosphorsäure und etwas Kieselsäure. Man schmelzt mit saurem schwefelsaurem Kali, behandelt mit Salzsäure und Wasser und findet so die kleine Menge der hier vorhandenen Kieselsäure. Zieht man diese, die nach b. zu bestimmende Phosphorsäure und das Eisenoxyd vom Gewichte des Ammonniederschlages ab, so erhält man die Thonerde.

Die von dem durch essigsaures Natron entstandenen Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an und setzt Ammon zu, bis eben alkalisch. Man erhält hierdurch meist noch einen geringen Thonerdeniederschlag, der abfiltrirt, ausgewaschen und in Salzsäure gelöst wird. (Wäre er noch manganhaltig gewesen, so müsste man die Lösung nochmals unter Vermeidung eines irgend erheblichen Ueberschusses mit Ammon fällen). Die so noch erhaltene salzsaure Lösung der Thonerde fügt man zu der salzsauren Lösung des durch essigsaures Natron entstandenen Niederschlages, wie oben bereits angegeben.

Aus der bei Zusatz von Ammon klar gebliebenen oder von der Thonerdenachfällung abfiltrirten Flüssigkeit fällt man das Mangan durch Schwefelammonium (Bd. I, S. 258, a.) oder durch Brom und Ammon, welch' letztere Methode bei kleinen Manganmengen vorzuziehen ist. Zur Ausführung derselben setzt man zu der Flüssigkeit Bromsalzsäure, bis sie gelb erscheint, dann Ammon bis alkalisch und erhitzt zum Kochen. Der entstehende braune Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat kann, da er alkalische Erden enthält, nicht direct geglüht und

*) Enthält die Erde Eisenoxydul, so muss man eine besondere Portion der Feinerde im Kohlensäurestrom mit verdünnter Salzsäure unter Erhitzen ausziehen und in der Lösung das Eisenoxydul nach Bd. I, S. 281. b. bestimmen. Zieht man, nach Umrechnung auf gleiches Erdgewicht, das Oxydul von der oben in a. gefundenen Gesammtmenge des Eisens ab, so ergibt sich das als Oxyd vorhandene Eisen.

gewogen werden. Man muss ihn vielmehr, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, in etwas heisser Salzsäure lösen, diese Lösung nach dem Verdünnen in einem kleinen Kölbchen mit Ammon und Schwefelammonium fällen und das Mangan als Mangansulfür wägen. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit säuert man mit Salzsäure an, verdampft sie sammt der von dem Manganhyperoxydhydrat abfiltrirten zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch Glühen und bestimmt im Rückstande Kalk und Magnesia nach Bd. I, S. 556. — Hatte man das Mangan von vornherein als Sulfür gefällt, so verfährt man mit dem mit Salzsäure angesäuerten Filtrat in gleicher Weise.

b. 300 CC., entsprechend 30 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde, verwendet man zur Bestimmung der Phosphorsäure*) und verfährt zu dem Ende nach Bd. II, S. 405. 10.

c. 300 CC., entsprechend 30 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde, dienen zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien. Man entfernt zu dem Behufe den grössten Theil der freien Säure durch Abdampfen, verdünnt, fällt die Schwefelsäure durch in kleinem Ueberschusse zugesetzte Lösung von Chlorbaryum zur heissen Flüssigkeit, lässt längere Zeit stehen, filtrirt, glüht und wägt den schwefelsauren Baryt. Sollte er in Folge eines Gehaltes an Eisenoxyd röthlich sein, so müsste er zur Erzielung eines ganz genauen Resultates mit kohlensaurem Natron geschmolzen und die Schwefelsäure in der Wasserlösung der Schmelze bestimmt werden (Bd. I, S. 398. b. α.).

Die von dem schwefelsauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft zur Trockne, entfernt die Ammonsalze durch gelindes Glühen, erhitzt den Rückstand mit Wasser, kocht mit ein wenig Kalkmilch, filtrirt, fällt mit Ammon und kohlensaurem Ammon, filtrirt, verdampft, erhitzt gelinde, fügt etwas Wasser zu, fällt nochmals mit etwas Ammon und kohlensaurem Ammon, verdampft, erhitzt, wägt die nun reinen Chloralkalimetalle und trennt Kali und Natron mittelst Platinchlorids (Bd. I, S. 538. 1. a.).

Bei sehr humusreichen Bodenarten führt das beschriebene Verfahren nicht zum Ziele, indem die grosse Menge der in Lösung befindlichen, durch das Abdampfen mit Königswasser nur unvollständig zerstörten organischen Materien die Fällung der Hydrate, wie auch der Phosphate des Eisenoxyds und der Thonerde beeinträchtigen.. Es lassen sich nun wohl durch Abdampfen und Glühen die organischen Materien beseitigen,

*) In Betreff wesentlich anderer Methoden zur Bestimmung der Phosphorsäure vergl. Th. Schlösing (Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 473 und 8. 500); — W. Schütze (daselbst 9. 413).

dann aber gehen das Eisenoxyd und die Thonerde in den sehr unangenehmen Zustand ganz schwerlöslicher basischer Salze über. Man schlägt daher in einem solchen Falle zweckmässiger folgendes Verfahren ein:

1. 300 CC. der salzsauren Lösung dienen zur Bestimmung der Schwefelsäure und der Alkalien; wesentliche Abweichungen von dem oben in c. beschriebenen Verfahren sind dabei nicht erforderlich.

2. 600 CC. werden in einer Platinschale fast zur Trockne gebracht, dann mit reiner Kalilauge bis zum starken Vorwalten versetzt. Man bringt das Ganze unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron und Salpeter zur Trockne, glüht bis zur Zerstörung der organischen Substanzen, weicht mit Wasser auf, giesst die Lösung in einen Kolben ab, erwärmt das in Wasser Unlösliche — nachdem man es in ein Glas- oder Porzellangefäss gebracht hat — mit Salzsäure bis zur Lösung, vereinigt schliesslich die Wasserlösung mit der salzsauren Lösung, bringt dieselbe auf 600 CC. und bestimmt nun in 300 CC. die in a. genannten Bestandtheile, in 300 CC. aber die Phosphorsäure nach den oben genannten Methoden.

5. Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Antheiles der Erde*).

§. 299.

Den auf dem Wasserbade getrockneten, gewogenen, zerriebenen und gleichmässig gemischten, in Salzsäure unlöslichen Antheil der Feinerde bringt man in eine Schale, mischt nochmals rasch und wägt alsdann ohne Säumen Proben von 5, 10 und 15 Grm. ab. Die Proben nimmt man am besten mittelst eines Theelöffels aus der Masse heraus. Man hat dabei stets zu beachten, dass ein Pulver wie das vorliegende durch Rütteln leicht ungleichförmig wird, indem der gröbere Theil mehr nach unten der feinere mehr nach oben gelangt.

a. Die Probe von 5 Grm. glüht man bei Luftzutritt und wägt den Rückstand. Nach Berechnung vom Theil aufs Ganze erfährt man so die Gesammtmenge der in Salzsäure unlöslichen, wasserfreien Mineralbestandtheile des Bodens.

b. Die Probe von 10 Grm. kocht man mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron mehrmals aus und verfährt zur Bestimmung der hierdurch gelösten Kieselsäure nach Bd. II, S. 341, b. Die hier gefundene kann solche sein, welche beim Behandeln der Erde mit Salzsäure aus zersetzbaren Silicaten hydratisch abgeschieden wurde, oder

*) Derselbe enthält von anorganischen Bestandtheilen namentlich die aus den durch Salzsäure zersetzbaren Silicaten abgeschiedene Kieselsäure, die durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicate, und zwar einestheils Gesteinstrümmer anderentheils Thon, sammt dem dem Thon oft beigemengten Kieselsäurehydrat, und den Quarzsand.

solche, welche dem Thon des Bodens als Hydrat beigemengt war (Bd. II, S. 352, g.).

c. Die Probe von 15 Grm. wird mit etwa 40 CC. concentrirter reiner Schwefelsäure, welcher man etwas Wasser zugesetzt hat, in einer gewogenen Platinschale 10 bis 12 Stunden lang erhitzt, und zwar so, dass die überschüssige Schwefelsäure zuletzt beinahe, aber nicht ganz, verdampft ist. Man befeuchtet nach dem Erkalten mit concentrirter Salzsäure, lässt dieselbe eine Zeit lang in der Wärme einwirken, fügt Wasser zu, erhitzt, giesst durch ein Filter ab und wiederholt dies, bis der unlösliche Rückstand vollkommen ausgewaschen ist. Man breitet das Filter auf einer Glasplatte aus, spritzt die anhaftenden Theile des Rückstandes in die Schale ab, in welcher sich die Hauptmasse desselben befindet, verdampft, trocknet bei 100° C., wägt, erfährt so die Gewichtsbeziehung zu dem in Salzsäure unlöslichen Antheil der Erde und somit auch zur abgewogenen Feinerde und mischt gleichmässig. Die von dem Rückstande abfiltrirte Flüssigkeit sammt Waschwassern aber sammelt man in einem 500 CC. fassenden Messkolben, mischt und bestimmt in 250 CC. etwa in die Lösung übergegangene Kieselsäure, ferner Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia wie in 4. a., in den anderen 250 CC. aber Kali und Natron, wie in 4. c. Hierbei ist zu beachten, dass der reichliche Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, den man beim Ausfällen der Schwefelsäure mit Chlorbaryum erhält, nach dem Auswaschen und Trocknen geglüht, dann mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser ausgekocht werden muss, um die von demselben mit niedergerissenen Alkalisalze nicht zu verlieren. Die so erhaltene Lösung wird mit der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten vereinigt.

6. Untersuchung des in Schwefelsäure unlöslichen Rückstandes*).

§. 300.

a. 3 bis 4 Grm. desselben kocht man mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wiederholt aus und bestimmt die in Lösung übergehende Kieselsäure (Bd. II, S. 352, g.). Die hier erhaltene, nach Abzug der in 5. b. gefundenen, gehört dem Thon des Bodens an; denn es ist der Hauptsache nach der thonige Bestandtheil des Bodens, welcher der Lösung durch Salzsäure widersteht, von Schwefelsäure aber zersetzt wird.

Der beim Auskochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gebliebene Rückstand wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und ge-

*) Durch die Behandlung mit Schwefelsäure ist der Thon zersetzt worden; die darin enthaltenen Basen gingen in Lösung über. Der Rückstand enthält somit: die Kieselsäure der durch Salzsäure zersetzten Silicate, die dem Thon als Hydrat beigemengt gewesene und die im Thon an Basen gebunden gewesene Kieselsäure, ferner die durch Salzsäure und durch Schwefelsäure nicht zerlegten Silicate (Gesteinstrümmer) und den Quarzsand.

wogen. Nach Berechnung des Theils aufs Ganze stellt er die Summe der in Salzsäure unlöslichen und durch Schwefelsäure unzersetzbaren Bodenbestandtheile dar.

b. 4 bis 6 Grm. des in Schwefelsäure unlöslichen Rückstandes werden im Achatmörser aufs Feinste zerrieben und das Pulver gleichförmig gemischt. Etwa 3 Grm. desselben schliesst man alsdann mit Fluorwasserstoff auf (Bd. I, S. 461 bis 463) und bestimmt dann die vorhandenen Basen. — Soll die Kieselsäure nicht bloss aus der Differenz, sondern direct bestimmt werden, so verfährt man mit etwa 0,5 Grm. des feinen Pulvers nach Bd. I, S. 459, b. α. Zieht man von der hier im Ganzen gefundenen Kieselsäure die in 6. a. gefundene ab, so erfährt man die in durch Schwefelsäure nicht zerlegbaren Silicaten und als Quarz vorhandene.

c. Da man nach b. nur die Summe der Kieselsäure erfährt, welche in Form von Quarz und an Basen gebunden vorhanden ist, so muss, wenn man die letztere allein kennen lernen will, der vorhandene Quarz direct bestimmt werden. Man verwendet hierzu den Rest des in 6. b. dargestellten feinen Pulvers. Die zur Isolirung des Quarzes geeigneten Methoden (Erhitzen mit Phosphorsäure, Erhitzen mit Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre *) sind bereits bei der Analyse des Thones (Bd. II, S. 352) angegeben worden.

7. Bestimmung des in organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs.

§. 301.

Der Kohlenstoff findet sich im Boden, ausser in Form von Kohlensäure, in organischen Substanzen und zwar grösstentheils in solchen, welche bereits durch Vermoderung und Verwesung in Humus (Ulmin, Humin, Ulmin-, Humin-, Geïnsäure etc.) übergegangen sind. Man kann sich begnügen mit einer Ermittelung des Gesammtkohlenstoffs, welcher in organischen Materien enthalten ist, oder auch ergänzende Bestimmungen zufügen bezüglich des in einer Lösung von kohlensaurem Natron löslichen Theiles (Humussäuren), sowie des beim Kochen mit Kalilauge löslich werdenden Theiles (Ulmin, Humin) und endlich der zuweilen vorkommenden wachsartigen und harzigen Substanzen.

a. Bestimmung des gesammten in organischen Verbindungen enthaltenen Kohlenstoffs.

Dieselbe kann ausgeführt werden:

---

*) In Betreff dieser Methode vergl. J. Hazard (Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 158), woselbst nachgewiesen, dass bei derselben zwar sehr viele, aber keineswegs alle Silicate zersetzt werden.

α. Durch Elementaranalyse auf trockenem Wege.

aa. Verfährt man mit der bei 125° C. getrockneten Feinerde nach Bd. II, S. 95, §. 191, so muss von der erhaltenen Kohlensäure die abgezogen werden, welche sich in Form kohlensaurer Salze findet (§. 303. a). Da hierdurch die Menge des Kohlenstoffs der organischen Substanzen aus der Differenz zweier Ermittelungen gefunden wird, so wird die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt.

bb. R. Warington und W. A. Peake*) empfehlen daher vorhandene Carbonate zunächst zu zersetzen und zu dem Behufe die fein gepulverte Erde (etwa 10 Grm.) mit einer concentrirten Lösung von schwefliger Säure zu übergiessen und damit zur Trockne zu verdampfen. Der Rückstand wird dann in ein Platinschiffchen gebracht und die organische Substanz mit Hülfe eines Sauerstoffstromes bei vorgelegtem Kupferoxyd in einem Verbrennungsrohre verbrannt (vergl. Bd. II, S. 33). — Warington und Peake legen zur Absorption von Oxyden des Stickstoffs und Wasserdampfes eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure und ein U-förmiges, mit Schwefelsäure befeuchteten Bimsstein enthaltendes Rohr vor und fangen die Kohlensäure in zwei mit Natronhydrat (oder Natronkalk) gefüllten U-förmigen Röhren auf.

cc. G. Loges**) empfiehlt die Probe der zu untersuchenden Erde in einem ganz dünnen Glasschälchen (einem Hoffmeister'schen Schälchen) abzuwägen, dann mit verdünnter Phosphorsäure zu versetzen (bei Sandböden darf kein grosser Ueberschuss derselben angewandt werden) und auf dem Wasserbade zur Trockne zu verdampfen. Das Schälchen sammt Inhalt wird zerrieben, mit pulverigem Kupferoxyd gemischt und in eine an beiden Seiten offene, 60 Cm. lange Verbrennungsröhre gebracht, welche im vorderen Theile zwischen Asbestpfropfen eine 20 Cm. lange Schicht körnigen Kupferoxyds enthält. Die Verbrennungsröhre wird hinten mit zwei Waschflaschen verbunden, von denen die erste Kalilauge, die andere Barytwasser enthält, vorn aber zunächst mit einem im oberen Theile mit Watte gefüllten Trockencylinder, dann mit einem zur Aufnahme von Barytwasser bestimmten Absorptionsrohre, weiter mit einer Barytwasser enthaltenden Waschflasche und endlich mit einem Aspirator. Der Watte enthaltende Trockencylinder hat den Zweck, zugleich mit dem Wasser etwaige Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zurückzuhalten, und kann auch durch eine Kupferspirale im vorderen Theile des Rohres ersetzt werden. Die zwischen Absorptionsrohr und Aspirator eingeschaltete Barytwasser enthaltende Flasche lässt erkennen, ob alle Kohlensäure — wie dies bei gelingenden Versuchen vorausgesetzt werden muss — im Absorptionsrohre zurückgehalten wird.

*) Berichte der deutsch. chem. Gesellsch. 13. 2096.

**) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 28. 229 und 241. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 619.

Man beginnt mit dem Erhitzen des körnigen Kupferoxyds zur hellen Rothgluth, während man Luft durch den Apparat saugt, bringt dann 100 oder 150 CC. mit Hülfe von Oxalsäurelösung (10 Grm. im Liter enthaltend) titrirtes Barytwasser in die Absorptionsröhre, erhitzt die Verbrennungsröhre langsam von vorn nach hinten fortschreitend, während man einen ziemlich raschen, durch eine Mariotte'sche Flasche constant erhaltenen Luftstrom durchsaugt, bestimmt schliesslich in 25 oder 50 CC. des klar abgesetzten Barytwassers mit Oxalsäure unter Anwendung von rosolsaurem Kali als Indicator das noch vorhandene Barythydrat, erfährt so den durch Kohlensäure gefällten Baryt und somit Kohlensäure und Kohlenstoff *).

β. Durch Oxydation auf nassem Wege mittelst Chromsäure und Schwefelsäure nach dem Verfahren, welches Band II, S. 420, bb. beschrieben ist.

Dieser Methode, welche früher vielfach angewandt wurde, gedenke ich hier nur deshalb, um darauf aufmerksam zu machen, dass dieselbe bei Bodenanalysen nicht zum Ziele führt. Nach Warington und Peake (a. a. O.) erhält man auf diese Weise nur 80 bis 90 Proc. und nach G. Loges (a. a. O.) nur 64 bis 96 Proc. des vorhandenen Kohlenstoffs, und zwar nach den Untersuchungen des Letzteren deshalb, weil sich bei der Oxydation mancher der im Boden vorhandenen organischen Substanzen Essigsäure bildet, welche der weiteren Oxydation durch Chromsäure widersteht **).

Je 58 Thle. Kohlenstoff entsprechen nach Fr. Schulze im Durchschnitt 100 Thln. organischer Materie im Boden, je 60 Thle. entsprechen 100 Thln. Humussubstanzen.

b. Bestimmung der Humussubstanzen.

Die im Boden unter dem Einflusse von Feuchtigkeit und Luft aus Pflanzenüberresten entstandenen braun oder schwarz gefärbten Producte, welche auf die Beschaffenheit und Fruchtbarkeit des Bodens vom grössten Einflusse sind, wenn auch über die Art ihrer Wirkung verschiedene Meinungen bestanden haben und bestehen, nennt man Humussubstanzen. Man hat versucht, eine Reihe derselben zu isoliren und als besondere chemische Verbindungen zu charakterisiren, auch denselben unterscheidende Namen — Ulminsäure, Huminsäure, Ulmin, Humin etc. — beigelegt.

---

*) Vergl. hierzu die Bestimmung der Kohlensäure in atmosphärischer Luft (§. 336 bis §. 340).

**) Vergl. hierzu auch Cross und Bevan, Zeitschr. f. analyt. Chem. 26 Heft 1.

So mannigfach aber auch der Gegenstand bearbeitet worden ist*), so wenig kann man ihn als erschöpft oder zu einem bestimmten Abschluss gelangt betrachten, und es erklärt sich dies einfach aus dem Umstande, dass die verschiedenen Humusbestandtheile einander in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen, und dass sie und ihre Verbindungen nicht krystallisirt zu erhalten sind. — Gewisse Thatsachen aber stehen fest, sind für die Beurtheilung der Bodenarten von Wichtigkeit und müssen daher hier besprochen werden. Dahin gehört, dass sich manche Humusbestandtheile (die Humussäuren) in siedenden Lösungen kohlensaurer Alkalien lösen — sei es, dass die Humussäuren frei vorhanden sind, sei es, dass ihre salzartigen Verbindungen durch die kohlensauren Alkalien zersetzt werden — während andere Humusbestandtheile sich in diesen nicht lösen, wohl aber, offenbar unter Umwandlung in Humussäuren, in Aetzalkalien löslich sind.

α. Ermittelung der in kohlensauren Alkalien löslichen Humusbestandtheile (der Humussäuren).

Man digerirt 10 bis 100 Grm. der lufttrockenen Feinerde (je nachdem eine qualitative Prüfung viel oder wenig Humussäuren nachgewiesen hat) mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron (1 Thl. wasserfreies Salz, 10 Thle. Wasser) auf dem Wasserbade etwa vier Stunden lang, filtrirt alsdann und wäscht mit siedendem Wasser aus. Das mehr oder weniger braune Filtrat behandelt man zur Bestimmung der darin gelösten Humussäuren entweder nach der Bd. II. S. 664 beschriebenen Methode (Ansäuern mit Essigsäure, Aufkochen, Fällen mit essigsaurem Bleioxyd etc.), oder man säuert es mit Salzsäure an, filtrirt die braunen Flocken auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt, trocknet bei 100° C., wägt, äschert dann ein, zieht die Asche vom erst erhaltenen Gewichte ab und bringt die Differenz als Humussäuren in Rechnung. Da bei letzterer Bestimmungsweise die Filtrate stets gefärbt sind, so ist namentlich bei hellbraunen Lösungen die erste Methode vorzuziehen.

β. Ermittelung der in kohlensauren Alkalien nicht löslichen Humusbestandtheile (Humin etc.).

Man digerirt den in α. gebliebenen Rückstand in einer Porzellanschale mit einer Auflösung von 1 Thl. Kalihydrat in 10 Thln. Wasser

*) Vergl. die Zusammenstellung der vielen älteren Arbeiten in L. Gmelin's Handbuch der Chemie, 4. Aufl. v. K. Kraut, 7. 1855, — Otto in Sprengel's Bodenkunde S. 430, — Fr. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 47. 241, — W. Detmer, landwirthschaftliche Versuchsstat. 14. 248, — Grandeau, dessen Handbuch S. 108 und 112, — O. Pitsch, landwirthschaftl. Versuchsstat. 26. 1.

auf dem Wasserbade, unter Ersatz des verdunstenden Wassers, einige Stunden lang, verdünnt, decantirt durch ein Filter, behandelt den Rückstand aufs Neue mit Kalilauge in gleicher Weise, verdünnt, filtrirt, wäscht aus und bestimmt in den Filtraten die aus Humin etc. entstandenen Humussäuren wie in α. *).

c. Bestimmung wachsartiger und harzartiger Substanzen.

Will man auch diese Substanzen, welche nur in manchen Bodenarten (Heideerde, Brucherde etc.) in merklicher Menge vorkommen, einer genaueren Bestimmung unterwerfen, so trocknet man eine 100 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockener Feinerde im Wasserbade, kocht sie zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol aus, bringt die Filtrate in einen Kolben und destillirt den Weingeist zur Hälfte ab. — Man lässt jetzt erkalten. Etwa vorhandenes Wachs scheidet sich alsdann ab. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit kaltem Weingeist aus und bestimmt sein Gewicht. — Das Filtrat verdampft man, zuletzt unter Zusatz von Wasser, bis aller Weingeist entfernt ist, wäscht das ausgeschiedene Harz mit Wasser aus, trocknet und wägt es. — (Sind die Quantitäten des Wachses und Harzes irgend erheblich, so muss deren Summe von dem Gewichte der Humussäuren abgezogen werden, da dieselben oben in Gemeinschaft mit Wachs und Harz gewogen wurden.)

8. Bestimmung der stickstoffhaltigen Bestandtheile des Bodens.

§. 302.

Stickstoff kann sich im Boden in drei verschiedenen Verbindungszuständen befinden: als Salpetersäure (beziehungsweise salpetrige Säure), als Ammon und in organischen Verbindungen. Es genügt zur Kenntniss eines Bodens nicht, dessen gesammten Stickstoffgehalt zu ermitteln. Die Bestimmungen müssen sich auch auf den Verbindungszustand erstrecken.

*) Fr. Schulze hat vorgeschlagen, die durch alkalische Lösungen ausziehbaren Humusstoffe mittelst übermangansauren Kalis, also in derselben Weise zu bestimmen, welche zur Ermittelung der gelösten organischen Substanzen in Gewässern in Uebung ist (vergl. Bd. II. S. 168). Schulze kocht zur Ausführung dieser ergänzenden Bestimmung 5 Grm. Feinerde mit 100 CC. einer je nach dem Humusgehalte der Erde $\frac{1}{10}$- bis 1 procentigen, (E. Wolff mit einer $\frac{1}{2}$ procentigen) Kalilösung, giesst das Gemisch auf ein Filter (statt des Papieres dient ausgeglühter feinkörniger Sand, womit die Spitze des Trichters ausgefüllt ist), wäscht aus, bringt auf 150 oder 200 CC. und verwendet wenige Cubikcentimeter zu der genannten Bestimmung, welche natürlich kein sehr genaues Resultat liefern kann.

a. Bestimmung der Salpetersäure.

Da salpetersaure (und auch salpetrigsaure) Salze beim Ausziehen der Erde mit Wasser nicht zurückgehalten werden, so findet sich alle in derselben vorhandene Salpetersäure (und salpetrige Säure) in dem Wasserauszuge der Erde, in welchem sie bereits bestimmt worden ist, vergl. §. 297. c.

b. Bestimmung des Ammoniaks.

Da die Erde Ammonverbindungen in einer Weise bindet, dass eine vollständige Ueberführung derselben in den Wasserauszug nicht ausführbar ist, so gestattet das in diesem gefundene Ammon, wenn es überhaupt bestimmbar war, keinen Schluss auf das im Boden überhaupt vorhandene. Man muss daher zu dessen Ermittelung eine besondere Bestimmung vornehmen. — Nach den Untersuchungen von Knop und W. Wolf*), wie nach denen von A. Baumann**) kommen Ammonverbindungen in Bodenarten nur in sehr geringen Mengen vor, höchstens 2 bis 3 Thle. Ammoniak in 100 000 Thln. Erde. Zur Bestimmung desselben sind folgende Methoden empfohlen worden:

α. Das Verfahren von Schlösing (Bd. I. S. 225. b.).

E. Wolff***) empfiehlt, 50 Grm. der lufttrockenen Feinerde zu verwenden und dieselben mit 40 CC. kalter völlig concentrirter Natronlauge gleichmässig anzufeuchten. Nach 48 Stunden ist das Ammoniak ausgetrieben. Da aus humushaltigen Erden, auch wenn dieselben frei von Ammonverbindungen sind, durch Natronlauge fortwährend Ammoniak entwickelt wird, so ist die so ausgeführte Methode bei humushaltigen Erden nicht anwendbar†).

β. Destillation mit Wasser und gebrannter Magnesia (Bd. I. S. 224. 3. a).

E. Wolff (a. a. O.) schlägt vor, 100 Grm. lufttrockene Feinerde mit 500 CC. Wasser und 5 Grm. frisch ausgeglühter Magnesia zu destilliren. — Grandeau††) bemerkt hierzu, dass die Methode, so ausgeführt, richtige Resultate nicht liefern könne, weil dabei nach Austreibung des vorhandenen Ammoniaks auch aus anderen stickstoffhaltigen Bestandtheilen der Erde Ammoniak entwickelt werde. Sehr genaue Resultate liefert nach ihm aber folgende, ebenfalls von Schlösing herrührende

*) Chem. Centralblatt 1860. 540.

**) Landwirthschaftliche Versuchsstationen 1886. S. 284.

***) Dessen Anleitung zur chem. Untersuchg. landwirthschaftl. wichtiger Stoffe, 3. Aufl. S. 47.

†) Vergl. ausser älteren Angaben namentlich auch A. Baumann (landwirthschaftliche Versuchsstationen 1886. S. 255). Ob mit Kalkmilch bessere Resultate erhalten werden, bleibt noch zu untersuchen.

††) Dessen Handbuch, deutsche Ausgabe, S. 116.

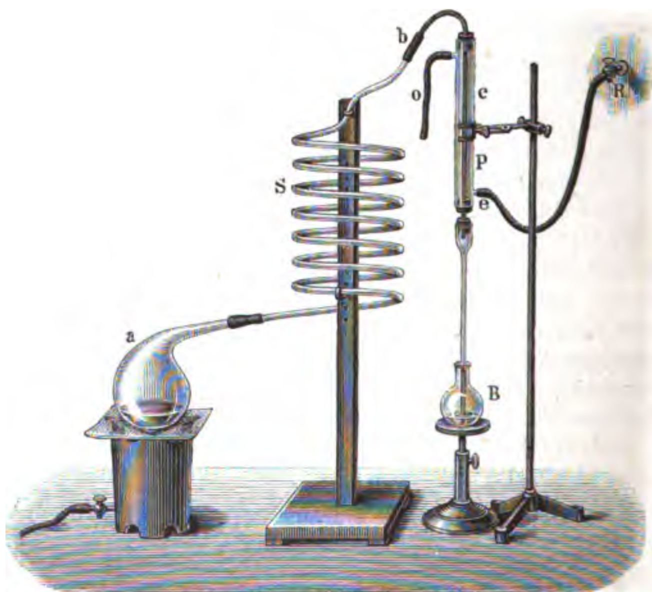
Methode, bei welcher das Ammoniak nicht durch Destillation der Erde, sondern des salzsauren Auszugs derselben bestimmt wird.

Die Ausführung der Methode ist folgende:

aa. Man mischt 1 Vol. Salzsäure mit 4 Vol. Wasser und bestimmt einen etwaigen Gehalt der so verdünnten Säure an Ammoniak nach cc.

bb. Man bringt eine 100 Grm. bei 125° C. getrockneter Feinerde entsprechende Menge lufttrockener Feinerde in eine gewogene 1 bis 2 Liter fassende Kochflasche, setzt ohne zu erwärmen 50 CC. der in aa. genannten verdünnten Salzsäure zu und nach dem Entweichen der Kohlensäure nochmals 50 CC. und eventuell noch weitere, bis die Salzsäure auch nach wiederholtem Umschütteln ganz unverkennbar vorwaltet. Man fügt jetzt ammoniakfreies Wasser zu, so dass man im Ganzen etwa 400 CC. Flüssig-

Fig. 126.



keit hat, mischt gleichmässig, wägt den Ballon, lässt ihn stehen, bis die über dem Bodensatz stehende Flüssigkeit klar geworden, zieht dieselbe mittelst eines Hebers mit Quetschhahn vorsichtig ab und bestimmt die Menge der decantirten Flüssigkeit durch Zurückwägen der Kochflasche. Um nun zu erfahren, welchen Theil der im Ganzen vorhandenen Flüssigkeit man herausgenommen hat, filtrirt man den ungelösten Rückstand ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn bei 125° C. und zieht sein Gewicht von dem des anfänglichen Gesammtinhaltes der Kochflasche ab. In der decantirten Lösung bestimmt man nun den Gehalt an Ammoniak, berechnet ihn auf die Gesammtlösung und somit auf 100 Grm. bei 125° C. getrocknete Feinerde.

cc. Zur Bestimmung des Ammoniaks in der salzsauren Lösung dient der in Fig. 126 dargestellte Apparat, welcher sich von den gewöhnlichen zum Abdestilliren des Ammoniaks benutzten Apparaten dadurch unterscheidet, dass eine Verunreinigung der zum Titriren gelangenden Ammoniaklösung durch Glasbestandtheile ausgeschlossen wird, und dass man alles Ammoniak in einer sehr kleinen Menge Flüssigkeit erhält. In den Kolben *a* kommt die salzsaure Lösung der Erde, versetzt mit so viel frisch ausgeglühter Magnesia, dass diese sehr entschieden vorwaltet. Das Kühlrohr *S* ist einerseits mit dem Kolben, andererseits bei *b* mit dem gebogenen Platinrohr *c* verbunden, welches in einem kleinen aus dem Reservoir *R* gespeisten Kühler *P* steckt. Das untere Ende des Platinrohres taucht bei *e* in ein trichterförmig erweitertes Glasrohr ein, dessen unteres Ende in die im Kochfläschchen *B* befindliche, genau abgemessene Menge einer ganz verdünnten, etwa 0,001 Grm. SO_3 in 1 CC. enthaltenden titrirten Schwefelsäure reicht. Hat man den Inhalt des Kolbens *a* so lange erhitzt, dass man sicher sein kann, alles Ammoniak nach *B* übergeführt zu haben, titrirt man den Säureüberschuss mit auf die Säure gestelltem Kalkwasser unter Anwendung von Lackmustinctur*) als Indicator zurück. — A. Baumann**) empfiehlt — namentlich bei Anwendung gläserner Kühlröhren — den Ammoniakgehalt des Destillates azotometrisch zu bestimmen.

γ. Die azotometrische Methode.

Diese einfache und sehr genaue Resultate liefernde Methode zur Bestimmung des Ammoniaks rührt in genügend brauchbarer Form von W. Knop her***) und ist von diesem und W. Wolf†) auch zur Bestimmung des Ammoniaks in Ackererde empfohlen worden. Das Verfahren ist später wiederholt bearbeitet, abgeändert und verbessert worden, so namentlich von E. Dietrich ††), W. Knop †††), P. Wagner §) und F. Soxhlet §§). Es beruht auf der bekannten Einwirkung überschüs-

*) Um derselben den höchsten Grad der Empfindlichkeit zu geben, empfiehlt Schlösing folgende Bereitungsweise: Man kocht eine sehr concentrirte Lösung von Lackmus in destillirtem Wasser mit etwas Kalkhydrat, lässt absitzen, decantirt, filtrirt, versetzt mit dem 5- bis 6 fachen Volum Alkohol, filtrirt den entstehenden blauen Niederschlag ab, wäscht ihn einige Male mit schwachem Weingeist aus und bewahrt ihn in einer verschlossenen Flasche unter Alkohol auf. Zur Bereitung der Lackmustinctur schlämmt man ein wenig des blauen Niederschlages in Wasser auf, übersättigt eben mit verdünnter Schwefelsäure, filtrirt den gebildeten schwefelsauren Kalk ab, kocht zur Vertreibung der Kohlensäure einmal auf und neutralisirt dann genau mit Kali- oder Natronlauge.

**) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1886, S. 255.

***) Chem. Centralbl. 1860. 244.

†) Daselbst 1860. 257.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 36.

†††) Daselbst 9. 225, — 14. 248, — 25. 301 und 26, Heft 1.

§) Daselbst 13. 383 und 15. 250.

§§) Daselbst 16. 81.

siger unterbromigsaurer Alkalien auf Ammonsalze, in Folge welcher aller Stickstoff des Ammoniaks in Freiheit gesetzt wird; kann aber zur Bestimmung des Ammoniaks in Bodenarten, oder in der salzsauren Lösung derselben (Dietrich, — A. Baumann), nur dann angewandt werden, wenn dieselben keine anderen durch unterbromigsaure Alkalien unter Entbindung von Stickgas zersetzbaren stickstoffhaltigen Verbindungen, z. B. Harnstoff, enthalten und nicht reich an Humus sind. Die Methode würde somit bei frisch gedüngter Ackererde oder bei humosen, namentlich Moor-Bodenarten ganz unrichtige Resultate geben*). Da das azotometrische Verfahren der Ammoniakbestimmung bei der Analyse der Düngerarten eine viel wichtigere Rolle spielt als bei der Analyse der Ackererde, so soll es erst bei diesen, somit in dem Abschnitt V. des speciellen Theiles (§. 322), ausführlich besprochen werden.

c. Bestimmung des in organischen Verbindungen enthaltenen Stickstoffs.

α. Man bestimmt die Gesammtmenge des Stickstoffs durch Glühen einer lufttrockenen Bodenprobe mit Natronkalk (Bd. II. S. 63 bis 72) und zieht den in Form von Salpetersäure und in Form von Ammoniak anwesenden Stickstoff ab.

Enthält die Erde nur eine geringe Menge organischer Substanzen, so mischt man der Probe, um auch den Stickstoff der Salpetersäure als Ammoniak zu erhalten, 0,3 bis 0,5 Grm. reinen Rohrzucker bei. E. Wolff empfiehlt, die Probe mit der wässerigen Lösung des Zuckers zusammenzurühren und die Masse einzutrocknen, um eine recht vollständige Beimischung zu erzielen. Dass unter solchen Umständen kleine Salpetersäuremengen vollständig in Ammoniak übergeführt werden, hat E. Schulze gezeigt (vergl. Bd. II. S. 64).

β. Man bestimmt die Summe des in organischen Materien und des in Form von Ammoniak anwesenden Stickstoffs nach der im Abschnitt V, Analyse der Düngerarten, zu besprechenden Kjeldahl'schen Methode, nachdem man anwesende Salpetersäure durch Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure ausgetrieben hat. Zieht man von dem bei dieser Methode erhaltenen Ammoniak das im Boden als solches vorhandene ab, so erhält man das dem Stickstoff der organischen Substanzen entsprechende, vergl. auch §. 329. *γ*.

*) Vergl. hierzu W. Knop (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 225), — Hüfner (daselbst 10. 486), — Pagel (daselbst 15. 282), — A. Morgen (daselbst 20. 37), — E. Schulze (daselbst 21. 1), — A. Baumann (landwirthschaftl. Versuchsstationen 1886. 281).

9. Ergänzende Bestimmungen.

§. 303.

a. Bestimmung der Kohlensäure.

In einer Probe der lufttrockenen Feinerde, welche je nach der Menge der Kohlensäure grösser oder kleiner zu nehmen ist, bestimmt man die Kohlensäure nach einer der Bd. I. S. 444 bis 456 beschriebenen Methoden, nachdem man die Probe, um absorbirte Kohlensäure auszutreiben, zuvor mit Wasser gekocht hat.

b. Bestimmung nicht oxydirten Schwefels.

Zuweilen enthalten Bodenarten geringe Mengen nicht oxydirten Schwefels, wohl grösstentheils in Form von Schwefelmetallen (Schwefelkies). Man erkennt dies in der Regel leicht, wenn man eine Bestimmung der Schwefelsäure im nicht ausgeglühten Boden ausführt und sie dann wiederholt, nachdem man die zu verwendende Bodenprobe zuvor ausgeglüht hat. Die Menge der Schwefelsäure wird alsdann beim letzteren Verfahren höher gefunden (E. Wolff). Soll die Menge des unoxydirten Schwefels bestimmt werden, so befeuchte man 50 Grm. der lufttrockenen Feinerde in einer Platinschale mit einer concentrirten Lösung von reinem Salpeter, füge etwas reines kohlensaures Natron zu, lasse eintrocknen und erhitze allmählich zum Glühen. Es findet unter Verglimmen vollständige Oxydation der organischen Stoffe statt. Nach dem Erkalten weicht man mit Wasser auf, erhitzt in einer Porzellanschale mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, filtrirt, scheidet die Kieselsäure ab, bestimmt die Schwefelsäure und zieht von der gefundenen die in §. 298. c. gefundene Menge ab. Der Rest entspricht dem im Boden enthaltenen nicht oxydirten Schwefel.

c. Reaction des Bodens.

Als ergänzende Bemerkung ist schliesslich anzugeben, welche Reaction der Boden hat. Man legt, um dies zu ermitteln, ein mässig feuchtes Klümpchen des frischen Bodens auf empfindliches Lackmuspapier. Reagirt die Erde sauer, so ist zu beachten, ob die gerötheten Stellen des blauen Lackmuspapiers ihre rothe Farbe behalten oder wieder verlieren. Letzteres wird der Fall sein, wenn die saure Reaction nur durch freie Kohlensäure bedingt ist.

d. Weitere Bestimmungen.

Je nach Umständen kann es sich empfehlen, die Untersuchung noch weiter auszudehnen, z. B. auf die Bestimmung des Eisenoxydhydrats

und Thonerdehydrats, A. Müller *), W. Knop **), — auf die Menge und Art der vom Boden absorbirten Gase, Blumtritt ***), Reichardt †), — auf das Verhalten des befeuchteten oder des mit Kalilauge getränkten Bodens zu Sauerstoff oder Luft, W. Wolf, Fr. Schulze ††), — auf die bei der Bestimmung des Humus nach Schlösing (§. 295) mit dem Humus in die ammoniakalische Lösung übergehenden Substanzen (Analyse der „matière noire“ †††), — auf das Verhalten der Ackererde im Dialysator, Petermann §), Sestini §§). Ich muss aber in Betreff der Ausführung dieser Bestimmungen auf die Originalarbeiten verweisen.

10. Darstellung der Resultate.

§. 304.

Die Resultate der chemischen Untersuchung müssen zweckmässig dargestellt werden, wenn sie ein klares Bild von der Zusammensetzung der Erde geben sollen. Ich glaube, dass das folgende Schema den Zweck möglichst gut wird erreichen lassen. Die Zahlen sind willkürlich gewählt und sollen nur dazu dienen, die Principien der Aufstellung darzulegen.

---

*) Landwirthsch. Versuchsstat. 4. 226, auch Journ. f. prakt. Chem. 98. 4.

**) Landwirthsch. Versuchsstat. 8. 41.

***) Journ. f. prakt. Chem. 98. 418.

†) Daselbst 98. 458, auch Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 185.

††) E. Wolff's Anleit. zur chem. Untersuchung landw. wicht. Stoffe. 3. Aufl. S. 41 und 42.

†††) Grandeau's Handbuch S. 113.

§) Landwirthsch. Versuchsstat. 15. 468.

§§) Daselbst 29. 459.

100 Theile bei 125° C. getrockneter Feinerde enthalten:

		In Wasser löslich	In durch Salzsäure zersetzbaren Verbindungen	In durch Schwefelsäure zersetzbaren Verbindungen	In durch Salzsäure und Schwefelsäure nicht zersetzbaren Verbindungen	Zusammen
Feuerbeständige Stoffe	Kali	0,005	0,150	0,200	1,500	1,855
	Natron	0,004	0,050	0,100	1,000	1,154
	Kalk	0,009	0,500	0,150	0,200	0,859
	Magnesia	0,002	0,400	0,100	0,150	0,652
	Thonerde	—	2,500	3,000	4,000	9,500
	Eisenoxydul	—	0,100	—	—	0,100
	Eisenoxyd	—	2,000	1,000	0,300	3,300
	Manganoxyduloxyd	—	0,060	—	—	0,060
	Schwefelsäure	0,008	0,020	—	—	0,028
	Phosphorsäure	0,001	0,080	0,020	—	0,101
	Kohlensäure	—	0,600	—	—	0,600
	Chlor	0,002	—	—	—	0,002
	Kieselsäure, gebundene	0,007	4,000	6,000	12,000	22,007
	Kieselsäure als Quarz	—	—	—	55,106	55,106
	Summa	0,038	10,460	10,570	74,256	95,324
		Stickstoffgehalt	Kohlenstoffgehalt	Wasserstoffgehalt	Sauerstoffgehalt	
Verbrennliche, in Glühhitze zersetzbare oder flüchtige Stoffe	Ammoniak	0,0025	—	0,0005	—	0,003
	Salpetersäure	0,036	—	—	0,140	0,140
	Humussäure	—	1,200	0,800		2,000
	Humin	—	0,200	0,133		0,333
	Sonstige organ. Substanzen	0,050	0,580	0,370		1,000
	Chemisch gebundenes Wasser	—	—	1,200		1,200
	Summa	0,0885	1,980	2,6075		4,676
						100,000

V. Analyse der Düngerarten.

A. Allgemeines.

§. 305.

Unter Düngemitteln verstehe ich hier erstens solche, welche im Betriebe der Landwirthschaft selbst erhalten werden, und die somit im Wesentlichen dem Urin und den Excrementen der Thiere und der Streu der Ställe entstammen: Stalldünger, und solche, welche von den Landwirthen käuflich bezogen werden: Handelsdünger. Die Zahl und Art der letzteren hat sich im Laufe der Zeit in hohem Grade gesteigert, indem Bergbau, Handel und Industrie zusammenwirken, um der Landwirthschaft Pflanzennahrungsstoffe, insbesondere Phosphorsäure, Kali und Stickstoff, aus den verschiedensten Quellen und in den mannigfachsten Verbindungsformen und Mischungen zuzuführen, wie sie den vielgestaltigen Anforderungen des Ackerbaues und Weinbaues entsprechen.

Während nun die chemische Untersuchung des Stalldüngers in der Regel ein mehr wissenschaftliches Interesse bietet, hat die Analyse der Handelsdünger eine hervorragend praktische Bedeutung, weil ihr sehr wechselnder Werth durch eine chemische Untersuchung festgestellt werden muss, welche Gehalt und Verbindungsform der wirksamen Bestandtheile erkennen lässt.

Da nun die Düngerfabriken und Düngerhandlungen bestimmte Gehalte garantiren, und den Landwirthen durch die landwirthschaftlichen Versuchsstationen und Handelslaboratorien Gelegenheit geboten ist, prüfen zu lassen, ob die Dünger der Garantie entsprechen, so spielt die Analyse der Handelsdünger in vielen chemischen Laboratorien eine ganz hervorragende Rolle. Es haben sich daher auch sehr viele Chemiker mit Ermittelung der geeignetsten Untersuchungsmethoden beschäftigt und zwar unter Berücksichtigung verschiedener Gesichtspunkte. — Während die Einen vorzugsweise die Genauigkeit der Resultate ins Auge fassten, strebten Andere nach möglichst einfachen und rasch ausführbaren Methoden; auch fanden wiederholt Vereinbarungen der Versuchsstationen und Düngerfabriken statt, um die Ausführung gewisser analytischer Methoden im Hinblick auf Erzielung gleichmässiger Resultate zu regeln.

Ich werde mich bemühen, im Folgenden diesen verschiedenen Gesichtspunkten möglichst Rechnung zu tragen, und glaube den ganzen Abschnitt am übersichtlichsten zu gestalten, wenn ich vom Einfachen zum

Complicirteren fortschreitend erst die Dünger betrachte, welche ihren Werth nur einem Bestandtheil verdanken, und dann die folgen lasse, in welchen zwei oder mehr Bestandtheile zu bestimmen sind. Vor Allem aber muss eine kurze Belehrung über Probenahme gegeben werden, weil die genaueste Analyse keinen Werth hat, wenn die Probe nicht den richtigen Durchschnitt der Waare darstellt.

B. Probenahme*).

§. 306.

Bei der Probenahme sind folgende Vorschriften zu beachten:

1. Liegen Haufen dickerer Stücke vor, z. B. von Phosphorit, so kann eine richtige Probe nur genommen werden, wenn eine grössere Partie zerkleinert und die erhaltene Masse gleichmässig gemischt wird.

2. Besteht die Waare, von welcher die Probe genommen werden soll, aus feinerem Pulver und Knollen oder gröberen Stücken, so trennt man diese von jenem durch Sieben, zerkleinert die Knollen oder Stücke vollständig durch Zerreiben, Mahlen oder Zerschneiden und mischt die so erhaltene Masse mit dem abgesiebten Antheil gleichmässig.

Fig. 127.



3. Gilt es, Proben einer mehr oder weniger pulverförmigen Waare zu ziehen, welche sich in Fässern oder Säcken befindet, so genügt es nicht, Antheile aus dem oberen Theil derselben zu nehmen und diese zu mischen, weil ja die Schichten in den Fässern oder Säcken verschieden sein können. Da nun das gleichförmige Mischen des Inhalts vieler Fässer oder Säcke mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, so bedient man sich in solchen Fällen in der Regel eines Probeziehers**), das heisst einer Hohlsonde mit Spitze *b* und Handgriff *a*, wie sie Fig. 127 darstellt. Dieselbe besteht aus starkem Eisenblech, ist etwa 60 Cm. lang und hat 3 Cm. im Durchmesser. Man sticht mit dem Probezieher in die Fässer oder Säcke und dreht einmal um. Die Sonde füllt sich hierdurch mit der Waare. Man zieht langsam heraus, entleert den Inhalt und wiederholt die Operation so oft, als es zur Erlangung eines gleichmässigen Durchschnittes erforderlich scheint, jedenfalls so oft, dass man mindestens 1 bis 2 Kilogramm Waare entnimmt. — Für manche Düngerarten sind unten geschärfte Probezieher ohne Spitze vorzuziehen.

---

*) In Betreff des Einflusses der Probenahme der Düngemittel auf die Resultate der Analyse haben Barral und Duval eine grössere, auf Guano bezügliche Untersuchung ausgeführt (Zeitschrift f. anal. Chem. 15. 490).

**) E. Schumann, Anleit. zur Untersuchung der käuflichen Düngemittel etc. 1876, — P. Wagner, Lehrbuch der Düngerfabrikation, Braunschweig bei Fr. Vieweg u. Sohn, 1877, S. 176.

4. Handelt es sich darum, von einer relativ grossen Menge einer mehr oder weniger pulverförmigen Substanz eine kleinere, zur Versendung oder zur weiteren Vorbereitung geeignete Probe zu nehmen, so mischt man die Masse auf einer passenden Fläche (einer Tischplatte, einem auf dem flachen Boden ausgebreiteten Tuche oder dergl.) gleichförmig, breitet sie zu einer gleichdicken, kreisförmigen Schicht aus und nimmt davon ein Segment oder auch zwei Segmente heraus, so dass das Gewicht der Probe etwa 500 Grm. beträgt.

5. Verpackung wie Aufbewahrung von zur Analyse bestimmten Proben hat in mit gut schliessenden Stopfen versehenen Glasflaschen oder auch bei nicht sauren Düngemitteln in mit dicht schliessenden Deckeln versehenen Blechbüchsen zu erfolgen.

6. Im Laboratorium müssen die Proben in der Regel nochmals zerkleinert werden. Soll sowohl eine Feuchtigkeitsbestimmung, als eine Gehaltsbestimmung in der getrockneten Probe, ausgeführt werden, so nimmt man zu ersterer je nach Umständen eine grössere Probe der Waare wie sie ist, oder wie sie nach raschem Mischen in einer grossen Reibschale erhalten wird. Zur Gehaltsbestimmung wird alsdann die Waare so oder nach einigem Trocknen durch ein Sieb von 1 bis 1,5 Mm. Maschenweite gesiebt, der gröbere Antheil zerrieben und ebenfalls vollständig durch das Sieb getrieben und das Ganze gleichförmig gemischt. Man entnimmt nun mittelst eines Löffels eine kleinere Probe, reibt diese fein, trocknet sie bei derselben Temperatur, bei welcher die Wasserbestimmung ausgeführt wurde, und verwendet sie zur Analyse. — Soll dagegen von der Waare keine Feuchtigkeitsbestimmung ausgeführt werden, und soll die Waare in dem Zustande der Trockenheit untersucht werden, welchen sie hat, so muss man bei Herstellung einer möglichst gleichförmigen Probe rasch arbeiten und alle die Aenderung des Feuchtigkeitszustandes begünstigenden Umstände möglichst vermeiden; auch empfiehlt es sich dann stets, grössere abgewogene Proben in Lösung zu bringen und aliquote Theile der Lösung zu den Bestimmungen zu verwenden.

7. Nasse Proben können unter Umständen dadurch gleichförmig gemischt und zur Analyse, wenigstens zur Bestimmung gewisser Bestandtheile, vorbereitet werden, dass man eine grössere abgewogene Menge mit einer abgewogenen Menge gebrannten Gypses mischt. Ist dessen Menge richtig bemessen, so erhält man ein Gemenge, welches zerrieben, durch ein Sieb getrieben und gleichförmig gemischt werden kann. Wäre hierbei ein Verlust an Ammoniak zu befürchten, so müsste der zuzumischende Gyps mit 3 bis 5 Procent concentrirter Schwefelsäure zusammengerieben werden. — Dass man bei solchen mit Gyps vermischten Proben bei Bemessung der zur Analyse erforderlichen Substanzmengen den Gypszusatz in Rechnung bringen muss, bedarf kaum der Erwähnung.

C. Analyse der Dünger, welche ihren Werth allein oder fast allein ihrem Gehalte an Phosphorsäure verdanken.

I. Solche, welche die Phosphorsäure gänzlich in Form von in Wasser unlöslichen Verbindungen enthalten.

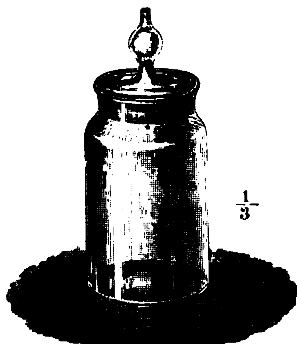
§. 307.

Hierher gehören die geglühten Knochenphosphate (Knochenasche, Knochenkohle), der gefällte phosphorsaure Kalk, die Thomasschlacke, die Mineralphosphate (Apatit, Phosphorit, Koprolithen, Osteolithen, Navassa-, Sombrero-, Carolina-Phosphat etc.) und manche Guanosorten (Bakerguano, Maracaiboguano, Jarvisguano etc.). Alle diese Phosphate enthalten nur dreibasische Phosphorsäure (Orthophosphorsäure), der Hauptsache nach gebunden an Kalk, und zwar enthalten die meisten derselben basisch orthophosphorsauren Kalk, Tricalciumphosphat (3 CaO, PO_5), manche aber, z. B. die Krusten oder Klinker des Baker- und Jarvisguano*) und unter Umständen auch der gefällte phosphorsaure Kalk enthalten sogenannten neutralen orthophosphorsauren Kalk, Dicalciumphosphat (2 CaO, HO, PO_5). In jenen bleibt somit das darin enthaltene Orthophosphat auch beim Glühen unverändert, in diesen aber geht es in Pyrophosphat (2 CaO, PO_5) über.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Man trocknet 3 bis 5 Grm. bis zur Gewichtsconstanz. Was die Temperatur betrifft, so ist die von 100° C. die bequemste, und man lässt es daher häufig bei dieser bewenden, wenn schon ein Trocknen bei 110° C. den Zweck vollständiger erreichen lässt und daher in der Regel vorzuziehen ist. Bei Knochenkohle ist eine solche erhöhte Temperatur unbedingt geboten. Das Abwägen und Trocknen nimmt man zweckmässig in einem leichten Wägegläschen mit Hohlstopfen (Fig. 128) vor.

Fig. 128.



2. Bestimmung der Phosphorsäure.

Von den vielen möglichen Methoden der Phosphorsäure-Bestimmung hat sich bei den hier in Frage kommenden Phosphaten die

*) C. Gilbert, Zeitschr. f. anal. Chemie 12. 1.

gewichtsanalytische Molybdänmethode als die unter allen Umständen zuverlässigste erwiesen*). Ausser dieser werde ich im Folgenden auch die von C. Glaser kürzlich mitgetheilte**) Bestimmungsmethode beschreiben.

a. Lösung der Substanz.

§. 308.

α. Ist das zu untersuchende Phosphat frei oder fast frei von organischen Substanzen, in Säuren leicht löslich und frei oder fast frei von leicht zersetzbaren Silicaten, wie z. B. gefällter phosphorsaurer Kalk, so löst man, wenn die Substanz feinpulverig und gleichförmig ist, 0,4 bis 0,5 Grm. in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen, verdünnt etwas und filtrirt. Ist dagegen die Substanz nicht feinpulverig und nicht ganz gleichförmig, so löst man in beschriebener Weise 4 bis 5 Grm. zu 500 CC. oder 8 bis 10 Grm. zu 1000 CC. und verwendet 50 CC. der Lösung.

β. Ist die zu untersuchende Substanz frei oder fast frei von organischen Substanzen, in Säuren schwieriger löslich oder reicher an zersetzbaren Silicaten, z. B. Phosphorit, Thomasschlacke, so digerirt man 0,4 bis 0,5 Grm. mit 8 CC. rauchender Salzsäure eine Stunde lang auf dem Wasserbade, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit 5 CC. Salzsäure, setzt etwas Wasser zu und filtrirt den bei Phosphoriten meist nur geringen, bei Thomasschlacke bedeutenden Rückstand (Sand und Kieselsäure) ab. Man verdampft nun die Lösung wiederum fast zur Trockne, fügt 10 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu, verdampft fast zur Trockne, fügt neuerdings 10 CC. Salpetersäure zu, verdampft abermals fast zur Trockne, fügt 5 CC. Salpetersäure und etwas Wasser zu und bringt in ein Becherglas. Wäre die Substanz nicht feinpulverig und nicht ganz gleichförmig, so empfiehlt es sich auch hier in angegebener Weise aus 4 bis 5 oder aus 8 bis 10 Grm. Substanz 500 oder 1000 CC. Lösung darzustellen und 50 CC. zur Analyse zu verwenden. Ist der in Salzsäure unlösliche Rückstand erheblich, so gebietet die Vorsicht, denselben der in *γ.* angegebenen Behandlung zu unterwerfen und die dabei erhaltene salpetersaure Lösung mit der Hauptlösung zu vereinigen oder gesondert auf Phosphorsäure zu untersuchen.

γ. Ist die zu analysirende Substanz reicher an organischen Substanzen oder durch Salzsäure nur schwer vollständig in Lösung zu bringen, oder kann sich darin durch Glühen ein Pyrophosphat gebildet haben, so schmelzt man 0,4 bis 0,5 Grm. der Substanz mit 3 bis 4 Thln. kohlensaurem Natron und, wenn organische Substanzen vorhanden, 1 Thl. salpetersaurem Kali in einem Platintiegel, weicht die Schmelze mit Wasser auf, bringt in ein Becherglas, verdünnt, bedeckt das Becherglas

*) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 21. 289.

**) Vergl. daselbst 24. 178.

mit einem Uhrglase, setzt nach und nach Salzsäure zu bis zum starken Vorwalten, spritzt das Uhrglas ab, bringt in eine Porzellanschale, verdampft im Wasserbade zur Trockne, fügt 10 CC. Salzsäure, dann etwas Wasser zu, erhitzt, filtrirt, verdampft das Filtrat fast zur Trockne, fügt 20 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu, verdampft fast zur Trockne, fügt nochmals 20 CC. Salpetersäure zu, verdampft wiederum fast zur Trockne, setzt 5 CC. Salpetersäure zu und bringt mit Hülfe von Wasser in ein Becherglas. — Bei dem Verfahren *γ.* empfiehlt es sich, wenn auch mit vermehrter Mühe, von vornherein eine feinpulverige, gleichartige Substanz herzustellen, weil das Schmelzen einer weit grösseren Probe zur Herstellung von 500 oder 1000 CC. Lösung erhebliche Schwierigkeiten bietet.

δ. Von Knochenkohle erhitzt man am besten zunächst etwa 10 Grm. mit etwa 50 CC. Wasser zum Kochen, fügt dann allmählich etwa 40 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zu, setzt das Erhitzen eine Stunde lang fort, verdünnt, filtrirt in einen Literkolben und wäscht aus, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser nicht mehr sauer reagirt. Man trocknet alsdann den Filterinhalt und verbrennt die Kohle. Bleibt hierbei ein Rückstand, so erwärmt man denselben mit Salpetersäure, verdünnt, filtrirt zur Hauptlösung, bringt auf 1000 CC. und verwendet 50 CC. zur Analyse.

b. Ausführung der Bestimmung.

α. Molybdänmethode*).

§. 309.

aa. Zu der nach einer der in §. 308 beschriebenen Methoden erhaltenen salpetersauren Lösung, welche 0,4 bis 0,5 Grm. Phosphat entspricht, somit etwa 0,1 bis 0,2 Grm. Phosphorsäure enthält und etwa 50 CC. betragen mag, setzt man so viel Molybdänflüssigkeit**), dass auf 1 Thl.

*) Obgleich die Ausführung der Molybdänmethode schon Bd. I. S. 404 beschrieben ist, muss ich dieselbe hier doch nochmals eingehend besprechen, weil dieselbe inzwischen wesentliche Verbesserungen erlitten hat, vergl. namentlich die Arbeiten von Abesser, Jani und Märcker (Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 239) und Peitzsch, Rohn und P. Wagner (daselbst 19. 444).

**) Aus Molybdänsäure bereitet man dieselbe und zwar eine fünfprocentige, indem man 1 Thl. Molybdänsäure in 4 Thln. achtprocentiger Ammoniakflüssigkeit löst und die Lösung in 15 Thle. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. giesst, — aus molybdänsaurem Ammon stellt man sie dar, indem man 150 Grm. zerriebenes reines molybdänsaures Ammon unter Erwärmen in 1 Liter Wasser löst und die Lösung in 1 Liter Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. giesst. War das molybdänsaure Ammon NH_4O, MoO_3, so enthält die Lösung 5,5 Proc., war es $3 NH_4O, 7 MoO_3 + 4 aq.$, so enthält sie 6,1 Proc. Molybdänsäure. — Mag die Lösung so oder so bereitet sein, immer lässt man sie einige Tage bei mässiger Wärme stehen, zieht sie, wenn nöthig, klar ab und bewahrt sie im Dunkeln auf.

Phosphorsäure etwa 50 Thle. Molybdänsäure kommen, somit in der Regel 150 CC. der fünfprocentigen Lösung, und lässt vier bis sechs Stunden bei etwa 50° C. stehen. Man versetzt alsdann eine klare Probe der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit mit etwa dem gleichen Volumen Molybdänflüssigkeit und prüft durch einstündiges Erwärmen auf etwa 50° C., ob die Ausfällung eine vollständige ist. Wäre dies nicht der Fall, so müsste auch der Hauptlösung weitere Molybdänflüssigkeit zugesetzt und neuerdings einige Stunden erwärmt werden. Man decantirt jetzt die Flüssigkeit durch ein kleines Filter und wäscht den Niederschlag, dessen grössten Theil man in dem Becherglase belässt, mit wiederholt aufgegossenen kleinen Mengen einer Flüssigkeit aus, welche man durch Vermischen von 100 Thln. der Molybdänflüssigkeit, 20 Thln. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 80 Thln. Wasser erhalten hat*), bis im Filtrat kein Kalk mehr vorhanden ist, bis somit die zuletzt ablaufenden Tropfen in mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetztem starkem Weingeist keine Trübung mehr bewirken.

Man löst nun das phosphormolybdänsaure Ammon in möglichst wenig wässerigem Ammoniak. In der Regel geschieht dies am bequemsten, indem man schwach erwärmte Ammoniakflüssigkeit **) durch das Filter in das einen Theil des Niederschlages enthaltende Becherglas tröpfeln lässt, bis sich der Niederschlag eben gelöst hat. Man verdünnt dann mit etwas Wasser, filtrirt durch dasselbe Filter in ein kleineres Becherglas (von etwa 200 CC. Inhalt) und wäscht Becherglas wie Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Vol. Ammoniakflüssigkeit, 3 Vol. Wasser) aus. Man fügt jetzt zu der Lösung, um den Ueberschuss des Ammons genauer bemessen zu können, verdünnte Salzsäure, bis der grösste Theil des Ammons neutralisirt ist (der entstehende Niederschlag muss sich beim Umrühren noch einigermaassen leicht lösen) und fügt dann 6 bis 8 CC. unverdünnte Ammoniakflüssigkeit zu, welche man zweckmässig nochmals zum Auswaschen des Becherglases und Filters benutzt. Die Flüssigkeit im kleineren Becherglase, welche nicht mehr als etwa 70 bis 75 CC. betragen soll, lässt man sich vollständig abkühlen und fügt alsdann aus einer Bürette oder Pipette tropfenweise unter Umrühren 15 bis 20 CC. Chlormagnesium-Mixtur ***) hinzu und schliesslich

*) P. Wagner verdünnt die zum Auswaschen bestimmte Molybdänflüssigkeit im Verhältniss von 1 Vol. Molybdänlösung zu 3 Vol. Wasser.

**) Märcker wie P. Wagner verdünnen die Ammoniakflüssigkeit mit 3 Thln. Wasser.

***) Dieselbe ist, wie ich schon in Bd. I. S. 403 bemerkt habe, der schwefelsaure Magnesia enthaltenden Mixtur in jeder Hinsicht vorzuziehen. Da jetzt krystallisirtes Chlormagnesium leicht zu beziehen ist, bereitet man die Mischung aus 110 Grm. krystallisirtem Chlormagnesium, 140 Grm. Salmiak, 700 CC. Ammoniakflüssigkeit (von 8 Proc. NH_3) und 1300 CC. Wasser. Nach einigen Tagen filtrirt man die Lösung, wenn nöthig (Märcker). Zur Ausfällung von 0,1 Grm. Phosphorsäure verwendet man 10 CC. der Chlormagnesium-Mischung. Dieselben enthalten fast die doppelte Menge der zum Ausfällen der Phosphorsäure nothwendigen Magnesia.

noch so viel unverdünnte Ammonflüssigkeit, dass die Menge der im Ganzen vorhandenen etwa ein Viertel der Flüssigkeit beträgt, also in der Regel noch etwa 20 CC. — Die phosphorsaure Ammon-Magnesia wird so in Gestalt eines deutlich krystallinischen Niederschlages erhalten. Nach etwa vier Stunden filtrirt man denselben ab, bringt die Reste aus dem Becherglase mit Antheilen des Filtrates vollständig auf das Filter, wäscht mit einer Mischung von 1 Thl. Ammonflüssigkeit und 3 Thln. Wasser aus, bis die zuletzt ablaufenden Tropfen saure Silberlösung nicht mehr trüben, trocknet den Niederschlag, äschert das Filter für sich ein, glüht den Niederschlag erst so, dann 1 bis 2 Minuten über dem Gebläse und wägt ihn. Die Vorsicht gebietet a) dass man das Filtrat mit Chlormagnesium prüft, ob auch sicher alle Phosphorsäure ausgefällt ist, und bei Analysen, bei welchen es auf möglichst genaue Resultate ankommt, b) dass man die pyrophosphorsaure Magnesia mit Salzsäure erwärmt, um zu beobachten, ob nicht etwa etwas Kieselsäure zurückbleibt, welche eventuell zu wägen und in Abzug zu bringen wäre. Die salzsaure Lösung darf, mit Schwefelwasserstoff behandelt, keinen oder wenigstens keinen wägbaren Niederschlag von Schwefelmolybdän geben. Würde ein solcher entstehen, so wäre das erhaltene Resultat ein zu hohes.

Die Molybdänmethode ist oft und viel modificirt worden. Kann ich auch auf alle diese Abänderungen nicht eingehen, so will ich doch zweier Erwähnung thun, welche an vielen Versuchsstationen in Gebrauch sind, und von denen bb. auf Ersparung an Zeit und cc. auch auf Ersparung an Molybdänflüssigkeit gerichtet ist.

bb. Erste Modification von P. Wagner*); (dieselbe unterscheidet sich von aa. nur durch einige kleine Abänderungen in der Ausführung). 25 bis 50 CC. der Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,15 Phosphorsäure enthalten seien, werden in einer Porzellanschale mit 100 bis 150 CC. der aus molybdänsaurem Ammon bereiteten Molybdänlösung (siehe S. 691, Anmerkung) versetzt. Die Mischung wird auf dem Wasserbade oder über der Flamme unter öfterem Umrühren auf etwa 80° C. erhitzt und eine Stunde auf die Seite gestellt. Man filtrirt dann, wäscht den gelben Niederschlag (der natürlich nicht vollständig auf das Filter gespült zu werden braucht) mit verdünnter Molybdänflüssigkeit (S. 692, Anmerkung) aus, stellt die Porzellanschale unter den Trichter, durchsticht das Filter mit einem Platindraht, spült den Niederschlag mit $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit unter reichlichem Nachwaschen des Filters in die Schale, löst den Niederschlag durch Umrühren, giesst die Flüssigkeit in ein Becherglas, spült mit $2^1/_2$procentiger Ammoniakflüssigkeit nach, fügt noch so viel derselben hinzu, dass das Volumen etwa 100 CC. beträgt, tröpfelt dann unter Umrühren etwa 15 CC. Chlormagnesiummixtur zu, lässt bedeckt zwei Stunden stehen und verfährt alsdann wie in aa.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 444.

cc. Zweite Modification von P. Wagner*); (dieselbe beruht auf der von Gilbert**) und von E. Richters***) ermittelten Thatsache, dass bei Gegenwart von 15 Proc. salpetersaurem Ammon etwa die Hälfte der sonst nothwendigen Molybdänsäurelösung genügt, um alle Phosphorsäure auszufällen).

Man versetzt 25 oder 50 CC. der Phosphatlösung, in welcher 0,1 bis 0,2 Grm. Phosphorsäure enthalten seien, in einem Becherglase mit so viel concentrirter Lösung von salpetersaurem Ammon †) und mit so viel 5,5- bis 6,1 procentiger Molybdänsäurelösung (S. 691, Anmerkung), dass die Gesammtflüssigkeit 15 Proc. salpetersaures Ammon enthält und auf 0,1 Grm. Phosphorsäure mindestens 50 CC. Molybdänsäurelösung kommen. Der Inhalt des Becherglases wird im Wasserbade auf 80 bis 90° C. erhitzt und etwa eine Stunde auf die Seite gestellt. Man filtrirt alsdann und wäscht den Niederschlag mit verdünnter, angesäuerter Lösung von salpetersaurem Ammon ††) aus. Man löst den Niederschlag alsdann wie in bb. mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit, fügt noch mehr derselben zu, so dass das Flüssigkeitsvolum etwa 75 CC. beträgt, tröpfelt dann unter Umrühren auf je 0,1 Grm. Phosphorsäure 10 CC. Chlormagnesiummischung zu und verfährt im Uebrigen wie in bb.

β. Methode von C. Glaser.

§. 310.

Diese erst kürzlich von C. Glaser †††) mitgetheilte Methode kenne ich noch nicht aus eigener Erfahrung. Da sich dieselbe aber nach C. Glaser's Mittheilung dauernd bewährt hat, theile ich dieselbe nachstehend mit. Sie beruht auf der Erfahrung, dass Phosphorsäure in Gegenwart von Kalksalzen etc. bei Gegenwart von citronensaurem Ammon durch Magnesiamixtur direct und vollständig gefällt wird, wenn genug Schwefelsäure vorhanden, um alle Kalksalze in Sulfat überzuführen und nicht mehr citronensaures Ammon zur Anwendung kommt, als nöthig ist, um die Kalksalze in alkalischer Lösung zu halten. Die Methode wird in folgender Weise ausgeführt:

Man setzt zu der sauren das Kalkphosphat enthaltenden Lösung Ammon, bis eben eine Trübung entsteht, dann — am besten mittelst eines Tropfröhrchens oder einer kleinen Pipette — vorsichtig so viel einer 50 procentigen Citronensäurelösung, als nöthig ist, um die Flüssigkeit wieder zu

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 289.

**) Correspondenzblatt d. Vereins analytischer Chem. 1. Nov. 78.

***) Dingler's polyt. Journ. 199. 183, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 469.

†) 750 Grm. salpetersaures Ammon mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

††) 150 Grm. salpetersaures Ammon und 10 CC. Salpetersäure mit Wasser zu 1 Liter Flüssigkeit gelöst.

†††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 178.

klären. Reagirt dieselbe dann alkalisch, so ist sie zur Fällung fertig. Sollte sie aber noch sauer oder neutral sein, so setzt man abwechselnd etwas Ammon oder Citronensäure zu, bis der Punkt erreicht ist, d. h. bis nach Zusatz des letzten Tropfens Citronensäure die völlig klare Flüssigkeit noch deutlich alkalisch reagirt. Der Punkt ist nach einiger Uebung bei Zusatz von 3, höchstens 4 CC. Citronensäurelösung zu erreichen. Zu der abgekühlten Flüssigkeit setzt man jetzt tropfenweise und unter stetigem Umrühren die erforderliche Menge Magnesiamixtur*) und alsdann Ammon in starkem Ueberschuss. Nach 6 bis 8, besser noch nach 12 Stunden filtrirt man, wäscht mit 4 procentiger Ammoniakflüssigkeit aus, löst den Niederschlag auf dem Filter in verdünnter (etwa 15 procentiger) Schwefelsäure und fällt das Filtrat mit Ammon unter Zusatz von etwas Magnesiamixtur. Nach dem Absitzen (was gewöhnlich schon in einer Stunde erreicht ist) filtrirt man über Asbest, der sich in einem Platintiegel mit siebartigem Boden befindet, unter Anwendung einer Saugpumpe, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser, glüht und wägt die pyrophosphorsaure Magnesia**).

Soll in einem der in I. besprochenen Phosphate die Phosphorsäure maassanalytisch (nach der Uranmethode) bestimmt werden, was namentlich bei den an Eisenoxyd armen geschehen kann, so bewirkt man die Lösung wie in §. 308, kann aber statt Salpetersäure Salzsäure verwenden. Man entfernt dann die freie Säure thunlichst durch Abdampfen, stumpft zuletzt mit Kali- oder Natronlauge noch weiter ab und verfährt alsdann nach §. 313, *ββ*.

Soll in einem der in I. besprochenen Phosphate die in citronensaurem Ammon lösliche Phosphorsäure bestimmt werden, so verfährt man nach §. 315 und ermittelt alsdann am besten die im unlöslichen Rückstande noch enthaltene. Durch Abziehen ihrer Menge von der Gesammtphosphorsäure ergibt sich dann die in citronensaurem Ammon lösliche Phosphorsäure.

---

*) Zur Darstellung der Magnesiamixtur gibt O. Glaser folgende Vorschrift. 140 Grm. schwefelsaure Magnesia, 150 Grm. schwefelsaures Ammon und 30 Grm. Chlorammonium werden in 350 CC. 16 procentiger Ammoniakflüssigkeit und 1650 CC. Wasser gelöst. Die Flüssigkeit filtrirt man nach mehrtägigem Stehen.

**) Die von O. Glaser mitgetheilten drei Beleganalysen sind zwar durchaus befriedigend; es bleibt aber nach meiner Ansicht noch zu untersuchen, ob sich bei denselben nicht vielleicht zwei Fehler ausgeglichen haben. Nach den bisherigen Erfahrungen kann nämlich das citronensaure Ammon etwas phosphorsaure Ammonmagnesia in Lösung halten (wie dies vom weinsteinsauren bekannt, vergl. Bd. I. S. 416. e. *α*), während andererseits der Niederschlag eine Beimischung von schwefelsaurer Magnesia enthalten wird (vergl. Rose's Handbuch der analyt. Chem., 6. Aufl. v. Finkener, Bd. II. S. 513).

II. Solche, welche die Phosphorsäure zum Theil in Form von in Wasser löslichen Verbindungen enthalten.

§. 311.

Unter dieser Rubrik sind die aus den in I. genannten Phosphaten durch Behandlung mit Schwefelsäure erhaltenen Producte, die Superphosphate, zu besprechen.

Dieselben enthalten anfangs, neben grossen Mengen schwefelsauren Kalks und kleineren Mengen nicht aufgeschlossenen basisch phosphorsauren Kalks, grössere Mengen sauren phosphorsauren Kalks und unter Umständen daneben auch Phosphorsäurehydrat. — Die in den beiden letzten Formen vorhandene Phosphorsäure ist in Wasser löslich, die in ersterer anwesende ist darin unlöslich. — Die Superphosphate sind aber keine unveränderlichen Präparate. Beim Lagern wirkt der saure phosphorsaure Kalk (CaO, $2HO$, PO_5) oder auch das Phosphorsäurehydrat ($3HO$, PO_5) auf den basisch phosphorsauren Kalk ($3CaO$, PO_5), wobei neutraler phosphorsaurer Kalk ($2CaO$, HO, PO_5) entsteht. Da dieser in Wasser unlöslich ist, so vermindert sich somit der in Wasser lösliche Antheil der Phosphorsäure, während sich der in Wasser unlösliche Antheil vermehrt. Man bezeichnet diesen Vorgang mit „Zurückgehen der Superphosphate“. — Findet ein solches schon bei Superphosphaten statt, welche aus der Einwirkung von Schwefelsäure auf fast reinen basisch phosphorsauren Kalk hervorgegangen sind, so tritt es in erhöhtem Grade bei solchen auf, welche aus an Eisenoxyd oder an Thonerdesilicaten reicheren Rohphosphaten bereitet wurden, namentlich wenn diese auch noch Fluorcalcium enthalten, weil aus dem letzteren bei Einwirkung der Schwefelsäure Fluorwasserstoff entsteht, welcher beigemengte Silicate aufschliesst. Das Zurückgehen beruht alsdann nicht allein auf dem bereits besprochenen Processe, sondern auch auf der Bildung unlöslicher Eisenoxyd- und Thonerde-Phosphate.

Die Phosphorsäure hat nun in jedem der besprochenen Zustände — in dem in Wasser löslichen, in dem zurückgegangenen (nachträglich gefällten) und in dem unaufgeschlossenen (von Anfang an unlöslich gewesenen) Zustande — einen verschiedenen landwirthschaftlichen Werth, und es muss daher bei einer ganz vollständigen Superphosphatanalyse die Phosphorsäure in jedem dieser Zustände gesondert bestimmt werden. — Da aber so ausgeführte Analysen viel Zeit und Arbeit in Anspruch nehmen, hat man sich bemüht, den landwirthschaftlichen Werth der Superphosphate auf einfachere Art festzustellen. Diesen Bestrebungen verdanken die Begriffe „lösliche Phosphorsäure“ und „citratlösliche Phosphorsäure“ ihre Entstehung. — Wir werden nun im Folgenden alle diese Bestimmungsmethoden, zunächst aber die Feuchtigkeitsbestimmung, zu besprechen haben.

1. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Man bewirkt dieselbe wie bei I. 1. (Bd. II. S. 689), und zwar in der Regel bei 100° C. Da aber der in reichlicher Menge vorhandene schwefelsaure Kalk sein Wasser bei 100° C. zwar vollständig aber nur langsam abgibt, so erreicht man erst nach längerem Erhitzen Gewichtsconstanz.

2. Bestimmung der Phosphorsäure.

a. In den drei Zuständen, in welchen sie in Superphosphaten vorkommen kann.

α. Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure.

§. 312.

aa. Bereitung der Lösung.

αα. Durch Auswaschen auf dem Filter*). Man zerreibt das Superphosphat mit etwas Wasser in der Art, dass vollständige Zertheilung der Klümpchen eintritt, aber gröbere, harte Stückchen nicht zu feinem Pulver zerrieben werden, spült auf ein Filter und wäscht — am besten unter Absaugen mittelst einer Wasserluftpumpe — mit kaltem Wasser aus, bis das zuletzt ablaufende nicht mehr sauer reagirt. Trübt sich das erste Filtrat bei Vermischung mit dem Waschwasser, so löst man die Trübung durch Zusatz von etwas Salpetersäure, bringt auf ein bestimmtes Volumen und mischt. Bei feinpulverigen, gleichartigen Superphosphaten stellt man aus etwa 5 Grm. Substanz 250 CC. Lösung dar, bei weniger gleichartigen aus 10 oder 20 Grm. 500, beziehungsweise 1000 CC.

ββ. Durch Uebergiessen mit Wasser. Obgleich das in *αα.* beschriebene Extractionsverfahren als dasjenige zu bezeichnen ist, welches die richtigsten Resultate gibt**), so ist es doch — weil es mehr Zeit in Anspruch nimmt — in den deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen nicht in Gebrauch. Diese haben vielmehr folgendes Verfahren vereinbart***):

20 Grm. des Superphosphats werden in einer Reibschale mit Wasser angeschlämmt, mit dem Pistill leicht zerdrückt, nicht fein zerrieben, und in eine Literflasche gespült. Nach Beendigung dieser Operation füllt man sofort bis zur Marke auf, lässt zwei Stunden †) unter häufigem

*) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 304 und 12. 276.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 275.

***) Daselbst 21. 288.

†) Die Dauer des Digerirens ist bei manchen Superphosphaten auf das Resultat von nicht unerheblichem Einfluss, weshalb man die vereinbarte Digestionszeit nicht willkürlich ändern darf; vergl. Abesser, Jani und Märcker, daselbst 12. 275.

Umschütteln bei Zimmertemperatur digeriren und filtrirt alsdann durch ein trockenes Filter. Das Volumen des ungelöst gebliebenen Rückstandes bleibt bei der späteren Berechnung unberücksichtigt.

bb. Gehaltsbestimmung der Lösung.

§. 313.

αα. Gewichtsanalytische Methode. Man verwendet eine abgemessene Menge der nach §. 312. *αα.* oder *ββ.* bereiteten Lösung, welche 0,1 bis 0,2 Grm. Phosphorsäure enthält, und bestimmt diese nach §. 309.

ββ. Maassanalytische Uranmethode*). Da man zur Ausfällung einer und derselben Menge Phosphorsäure verschiedene Mengen Uranlösung gebraucht, je nachdem die Lösung ein Kalksalz enthält oder frei davon ist, und je nachdem ein Ammonsalz zugegen ist oder nicht, so muss es als feststehender Grundsatz gelten, dass die Phosphorsäurelösung, mittelst welcher man den Wirkungswerth der Uranlösung feststellt, eine möglichst ähnliche Beschaffenheit hat wie die zu prüfende. Auf dieser Grundlage beruht folgende von den deutschen landwirthschaftlichen Versuchsstationen vereinbarte Methode, welche aber nur bei denjenigen Superphosphaten als zulässig betrachtet wird, die weniger als 1 Proc. Phosphorsäure in Verbindung mit Eisenoxyd oder Thonerde enthalten **).

Bei Superphosphaten, welche nicht erheblich mehr als 20 Proc. in Wasser lösliche Phosphorsäure enthalten, werden 200 CC. der nach §. 312. *ββ.* erhaltenen Lösung mit 50 CC. einer angesäuerten Lösung von essigsaurem Ammon***) versetzt. Sobald sich der entstehende weisse Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd und phosphorsaurer Thonerde abgesetzt hat, filtrirt man durch ein trockenes Filter, wäscht den Niederschlag nach Entfernung des Filtrates dreimal mit heissem Wasser aus, glüht und wägt ihn und bringt die Hälfte seines Gewichtes als an Eisenoxyd und Thonerde gebundene Phosphorsäure in Rechnung. — Bei Superphosphaten, welche erheblich mehr als 20 Proc. in Wasser lösliche Phosphorsäure enthalten, verwendet man nur 100 CC. der Lösung, fügt 100 CC. Wasser und 50 CC. der angesäuerten Lösung des essigsauren Ammons zu.

Als Uranlösung verwendet man eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd †) und führt die Titration unter Verwendung von 50 CC. der

---

*) Da die Uranmethode, welche Bd. I, S. 411 bereits beschrieben wurde, mittlerweile wesentliche Verbesserungen erfahren hat (vergl. namentlich Abesser, Jani und Märcker, Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 254), so muss ich zu dem am angeführten Orte Gesagten hier noch Einiges hinzufügen.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 288.

***) 100 Grm. reines essigsaures Ammon und 100 CC. Essigsäure von 1,039 bis 1,040 spec. Gew. (*Acetum concentratum*) werden in Wasser zu 1 Liter gelöst.

†) 100 Grm. salpetersaures Uranoxyd löst man in 2820 CC. Wasser und versetzt zur Abstumpfung der meistens vorhandenen kleinen Menge von freier Salpetersäure mit 10 Grm. essigsaurem Ammon. 1 CC. der Lösung entspricht etwa 0,005 Grm. Phosphorsäure.

vom phosphorsauren Eisenoxyd- und Thonerdeniederschlag abfiltrirten (durch das Waschwasser nicht verdünnten) Lösung (darin 40 CC. ursprüngliche Lösung und 10 CC. Lösung von essigsaurem Ammon) aus (vergl. Bd. I, S. 412). Die Endreaction wird, nach jedesmaligem lebhaftem Aufkochen über der freien Flamme oder Erwärmen im kochenden Wasserbade, auf einer weissen Porzellanplatte entweder durch fein geriebenes Blutlaugensalz oder eine täglich frisch zu bereitende Lösung desselben festgestellt. Es empfiehlt sich, um einer Ausscheidung von phosphorsaurem Kalk aus der Lösung sicher vorzubeugen, die annähernd nothwendige Menge der Uranlösung in der Kälte zuzusetzen und erst dann zu erhitzen.

Den Wirkungswerth der Uranlösung stellt man mit Hülfe der Lösung eines eisenfreien, etwa 16 Proc. Phosphorsäure enthaltenden Superphosphates oder auch einer im Phosphorsäuregehalt annähernd gleichen, durch Behandlung von reinem basisch phosphorsaurem Kalk mit einer entsprechenden Menge Schwefelsäure bereiteten Lösung fest. Bei der Titerstellung der Uranlösung sind dieselben Mischungsverhältnisse der Phosphorsäurelösung mit essigsaurem Ammon einzuhalten, wie bei der Untersuchung der Superphosphate. Der Phosphorsäuregehalt der Titerflüssigkeit wird nach der Molybdänmethode festgestellt.

γγ. Acidimetrische Methoden.

§. 314.

Die acidimetrischen Methoden der Superphosphatanalyse gründen sich auf die Bestimmung ihrer Acidität mittelst einer titrirten alkalischen Flüssigkeit. Wenn auch die Wasserlösung der Superphosphate im Wesentlichen neben schwefelsaurem Kalk nur sauren phosphorsauren Kalk enthält, so muss doch darauf Rücksicht genommen werden, dass darin auch freie Phosphorsäure und bei unrichtig hergestellten Präparaten auch freie Schwefelsäure enthalten sein kann. — Da somit beim directen Titriren mit Natronlauge richtige Resultate nicht erhalten werden können, so mussten die acidimetrischen Methoden zur Werthbestimmung der Superphosphate auf eine andere Grundlage gestellt werden. Die erste in Vorschlag gebrachte Methode ist die von A. Mollenda*). Sie beruht darauf, dass man aus der Lösung den Kalk durch oxalsaures Natron in Siedhitze oder durch oxalsaures Ammon ausfällt und die nun saures phosphorsaures Alkali enthaltende Lösung mit Normalnatronlauge, besser Halbnormalnatronlauge, titrirt unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Die Endreaction (Violettfärbung) tritt ein, sobald das saure phosphorsaure Alkali (z. B. das Mononatriumphosphat) in sogenanntes neutrales Salz (Binatriumphosphat) umgewandelt ist. 1 Aeq. Natron entspricht

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 155.

somit 1 Aeq. Phosphorsäure. — Enthält die Superphosphatlösung freie Säure, so setzt man der Lösung so lange Kalkwasser oder kohlensaures Natron zu, bis eben eine auch beim Umrühren nicht verschwindende geringe Trübung sichtbar wird und führt hierdurch freie Phosphorsäure in sauren phosphorsauren Kalk, freie Schwefelsäure in neutrales Sulfat über. Nun fällt man erst mit oxalsaurem Alkali und verfährt nach Angabe. Besser ist es, die zur Erreichung des genannten Zweckes erforderliche Menge Kalkwasser oder kohlensaures Natron durch einen besonderen Versuch zu ermitteln und auf Grund desselben der zu titrirenden Flüssigkeit nur so viel des Neutralisationsmittels zuzusetzen, dass sie eben noch klar bleibt. Ein Abfiltriren des oxalsauren Kalkes ist nicht erforderlich. Man kann die mit überschüssigem oxalsaurem Ammon versetzte Flüssigkeit nach Zusatz von Phenolphtaleïn oder auch Phenacetolin mit Halbnormalnatronlauge direct titriren. — Die von Mollenda beigefügten Beleganalysen sind befriedigend. Vergl. hierzu auch R. T. Thomson*).

Vollständig ausgearbeitet und auch auf eisenhaltige Superphosphate angewandt ist die Methode von A. Emmerling**). Sie gründet sich auf zwei erfahrungsmässig festgestellte Thatsachen, nämlich 1) darauf, dass aus einer mit überschüssigem Chlorcalcium versetzten Superphosphatlösung die Phosphorsäure durch Natronlauge fast vollständig als basisch phosphorsaurer Kalk ausgefällt wird, ganz vollständig aber dann, wenn man die Mischung von Superphosphatlösung und Chlorcalcium in die Natronlauge einfliessen lässt, weil dann die Flüssigkeit während der Fällung alkalisch ist. Versetzt man die Lösung mit Phenolphtaleïn, so tritt somit die Endreaction dann ein, wenn auf 1 Aeq. Phosphorsäure 2 Aeq. Na O verbraucht sind.

2) Die zweite Erfahrung ist die, dass bei einer mit Methylorange versetzten Lösung von freier Phosphorsäure bei Zusatz von Natronlauge die Farbenwandlung von Violettroth in Gelb oder Orangegelb dann eintritt, wenn alle Phosphorsäure in saures phosphorsaures Natron (Mononatriumphosphat) übergeführt ist.

Zur Ausführung der Methode gebraucht man:

1) Eine Natronlösung, von welcher 1 CC. etwa 0,005 Grm. Phosphorsäure (PO_5) anzeigt, berechnet nach dem Verhältniss 2(NaO, HO) : PO_5. Bei Feststellung ihres Titers mit Hülfe von $^1/_5$- oder $^1/_{10}$-Normalsalzsäure ist dieselbe Menge (2 CC.) Phenolphtaleïn anzuwenden, welche auch bei den Ausführungen der Phosphorsäuretitration dient.

2) Eine Chlorcalciumlösung, bereitet durch Auflösen von 200 Grm. reinem trockenem Chlorcalcium in 1 Liter Wasser. Die alkalisch reagirende Lösung muss aufs Sorgfältigste neutralisirt werden. Man ermittelt zu dem Zwecke die zum Neutralisiren von 100 CC. erforderliche Menge Normalsalzsäure durch Titriren und neutralisirt dem entsprechend den Rest von 900 CC.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 232.

**) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1886, S. 429.

3) Eine Lösung von 1 Grm. Phenolphtaleïn in 100 Grm. Weingeist.

4) Eine Lösung von Methylorange, welche man bereitet, indem man zu Wasser kleine Mengen Methylorange setzt, bis die Lösung tief orangegelb ist, und dann filtrirt.

Die Analyse selbst bewirkt man in folgender Weise:

Man mischt 200 CC. der in gewöhnlicher Weise bereiteten Superphosphatlösung (§. 312) mit 50 CC. der Chlorcalciumlösung und lässt von dieser Mischung aus einer Bürette zu der in einem Becherglase befindlichen abgemessenen Menge der Natronlauge, welche man mit etwas Wasser verdünnt und mit 2 CC. Phenolphtaleïnlösung versetzt hat, fliessen, bis die Röthung vollkommen verschwindet. Bei hochprocentigen Superphosphaten misst man 20 CC., bei Superphosphaten von 10 bis 15 Proc. PO_5 10 CC., bei ärmeren 5 CC. der Natronlauge ab. — Den Zusatz der mit Chlorcalcium gemischten Superphosphatlösung bewirkt man bis zur ersten Abschwächung des Farbentones rasch, gegen Ende aber tropfenweise. Der Endpunkt ist erst erreicht, wenn jede Spur eines röthlichen Tones verschwunden und eine weissliche, gelbliche oder schwach bräunliche Färbung eingetreten ist. Beim Umrühren der Flüssigkeit während des Zutröpfelns ist Schaumbildung thunlichst zu vermeiden, da solche die Erkennung der Farbentöne erschwert. — Der Versuch ist zu wiederholen. Man findet hierdurch die Natronmenge, welche zur Neutralisation etwa vorhandener Schwefelsäure oder zur Ueberführung von freier Phosphorsäure in saures phosphorsaures Natron erforderlich ist.

Man misst jetzt dieselbe Anzahl Cubikcentimeter der Superphosphat-Chlorcalciummischung, welche man beim letzten Versuche oder im Mittel beider Versuche verbraucht hat, ab, verdünnt mit etwas Wasser, fügt vier bis sechs Tropfen der Methylorangelösung hinzu, d. h. eine Menge, welche genügt, eine deutliche, aber nicht zu tief violettrothe Färbung durch die vorhandene freie Säure hervorzurufen, und setzt nun aus einer Bürette von der Natronlauge zu, bis jeder röthliche Ton verschwunden ist und die Flüssigkeit eine gelbe oder orangegelbe Färbung zeigt. Auch dieser Versuch ist zu wiederholen.

Zieht man nun von der Natronlösung, welche beim Titriren mit Phenolphtaleïn angewandt wurde, die Menge ab, welche der Versuch mit Methylorange erforderte, so erfährt man, welche Anzahl von Cubikcentimetern der Natronlösung zum Fällen der Phosphorsäure als basisch phosphorsaurer Kalk (Tricalciumphosphat) erforderlich war und findet somit durch Multiplication derselben mit der einem Cubikcentimeter entsprechenden Menge Phosphorsäure die Menge der letzteren in den verbrauchten Cubikcentimetern Superphosphat-Chlorcalciummischung und somit auch nach dem Verhältniss 250 : 200 in der Superphosphatlösung.

Die vielen Beleganalysen Emmerling's sind — auch bei eisenhaltigen Superphosphaten — befriedigend; die Differenzen gegenüber der Uranmethode überschritten nicht $\pm$ 0,3 Proc. Die Resultate fallen eher etwas zu hoch als zu niedrig aus, nach Emmerling etwa um 0,16 Proc.

β. Bestimmung der zurückgegangenen und der nicht aufgeschlossenen Phosphorsäure*).

§. 315.

Man kann die zurückgegangene Phosphorsäure direct und indirect bestimmen. Beide Methoden beruhen darauf, dass die beim Zurückgehen der Superphosphate entstehenden phosphorsauren Verbindungen in einer Lösung von neutralem citronensaurem Ammon löslich sind, während sich unaufgeschlossene Phosphate, namentlich mineralische, so gut wie nicht darin lösen. Die directe Methode ist unbequem und verweise ich daher in Betreff derselben auf die in der Anmerkung angeführte Abhandlung. Die hier zu beschreibende indirecte ist in der Ausführung weit angenehmer; auch erfährt man bei ihrer Anwendung zugleich die Menge der unaufgeschlossenen Phosphorsäure.

Man wägt zweimal je 2 Grm. Superphosphat ab und laugt dasselbe nach der Methode „Auswaschen auf dem Filter" (§. 312) vollkommen aus. In dem einen Rückstande (a.) bestimmt man die Summe der unaufgeschlossenen und zurückgegangenen Phosphorsäure, indem man nach §. 308 löst und die Phosphorsäure nach §. 309 bestimmt. — Das den zweiten Rückstand (b.) enthaltende Filter breitet man auf einer Glasplatte aus, füllt 100 CC. einer Lösung von neutralem citronensaurem Ammon von 1,09 spec. Gew. in eine kleine Spritzflasche und spült damit den Filterinhalt vollständig in eine Porzellanreibschale mit Ausguss. Man lässt absitzen, giesst die trübe Flüssigkeit in ein Kölbchen ab, zerreibt den in der Reibschale gebliebenen Antheil der Auslaugerückstandes zu einem höchst feinen Brei und bringt ihn mit der noch übrigen Lösung von citronensaurem Ammon in das Kölbchen. Man lässt darin unter sehr häufigem Schütteln bei 30 bis 40° C. $^1/_2$ Stunde stehen und filtrirt alsdann ab. Den Filterinhalt wäscht man zwei- bis dreimal mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und der genannten Lösung von citronensaurem Ammon, dann mit Wasser aus, löst den Rückstand nach §. 308 und bestimmt in der Lösung die „unaufgeschlossene Phosphorsäure" nach §. 309. Zieht man deren Menge von der in dem Rückstande a. gefundenen Phosphorsäure ab, so erhält man die „zurückgegangene" Phosphorsäure.

---

*) Vergl. Fresenius, Neubauer und Luck, Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 156.

b. Abgekürzte Methoden zur Werthbestimmung der Superphosphate.

α. Bestimmung der „löslichen" Phosphorsäure.

§. 316.

Der zur Werthschätzung der Superphosphate gewählte Ausdruck „lösliche Phosphorsäure" (welcher nicht verwechselt werden darf mit dem Ausdrucke „in Wasser lösliche Phosphorsäure", auch nicht mit den in b. β. zu besprechenden Ausdrücken „citratlösliche oder assimilirbare Phosphorsäure"), wie die Methode zur Bestimmung der „löslichen Phosphorsäure" rührt von P. Wagner her. Name wie Untersuchungsmethode sind erst in neuester Zeit von den landwirthschaftlichen Versuchsstationen Bonn, Darmstadt, Speyer und Wiesbaden und den unter Controle der genannten Stationen stehenden Düngerfabriken vereinbart worden, um einerseits der zurückgegangenen, andererseits der in gefällten Phosphaten vorhandenen Phosphorsäure zu geeigneter Werthbestimmung zu verhelfen *). — Als Grundlage dient der Methode die von P. Wagner durch genaue Düngungsversuche festgestellte Erfahrung, dass 100 Thle. in zurückgegangenen oder gefällten Phosphaten enthaltene Phosphorsäure durchschnittlich denselben landwirthschaftlichen Werth haben, wie 70 Theile in Wasser lösliche, und die von ihm begründete Annahme, dass bei der zu beschreibenden analytischen Methode die Summe der in Wasser löslichen Phosphorsäure und des der wasserlöslichen gleichwerthigen Antheiles der gefällten oder zurückgegangenen Phosphorsäure ausgezogen und bestimmt wird.

Die Methode zur Bestimmung der „löslichen Phosphorsäure" ist die folgende: 5 Grm. Superphosphat werden mit verdünnter Citratlösung **) unter Abschlämmen fein gerieben und in eine Halbliterflasche gespült. Die Mischung wird mit verdünnter Citratlösung bis zur Marke aufgefüllt, etwa 18 Stunden unter öfterem Umschütteln bei Zimmertemperatur stehen gelassen und filtrirt. — 50 CC. des Filtrats werden mit so viel 5,5- bis 6,1 procentiger Molybdänlösung (Bd. II. S. 691, Anmerkung) versetzt, dass auf je 0,001 Grm. Phosphorsäure nicht weniger als 1 CC. kommt, und dieser Mischung wird so viel concentrirte Lösung von salpetersaurem Ammon (Bd. II. S. 694, Anmerkung †) zugefügt, als das Volumen der Mischung, dividirt durch 4, beträgt. Nach etwa 20 Minuten

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 272.

**) 150 Grm. Citronensäure werden in eine Literflasche gebracht, in Wasser gelöst und mit Ammoniak neutralisirt. Der neutralisirten Lösung werden 10 Grm. Citronensäure zugefügt, dann mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gemischt. Von dieser concentrirten (und haltbareren) Lösung mischt man zur Herstellung der (weniger haltbaren) verdünnten Citratlösung 1 Vol. mit 4 Vol. Wasser.

langem Stehen im Wasserbade und erfolgter Abkühlung wird filtrirt, der Niederschlag mit verdünnter Lösung von salpetersaurem Ammon (Bd. II. S. 694, Anmerkung††) ausgewaschen und mit $2^1/_2$ procentiger Ammoniakflüssigkeit vom durchstochenen Filter zurück in das Becherglas gespült. Das Filter wird mit derselben Flüssigkeit gut nachgewaschen und in die kalte ammoniakalische Lösung werden 20 CC. Chlormagnesiummischung (Bd. II. S. 692, Anmerkung***) unter beständigem Rühren eingetröpfelt. Nach etwa einer Stunde wird filtrirt, der Niederschlag mit 2procentigem Ammoniak ausgewaschen, getrocknet und erst so, dann über dem Gebläse geglüht.

β. Bestimmung der „citratlöslichen" Phosphorsäure.

§. 317.

Während die neueren Düngungsversuche P. Wagner's erkennen liessen, dass 100 Thle. in gefällten oder zurückgegangenen Phosphaten enthaltene und somit in citronensaurem Ammon lösliche Phosphorsäure gleichwerthig sind 70 Thln. in Wasser löslicher Phosphorsäure, führten frühere Düngungsversuche Petermann's wie die anderer belgischer und französischer Agriculturchemiker zu dem Schlusse, dass in Wasser lösliche und in citronensaurem Ammon lösliche Phosphorsäure gleichwerthig seien*). Auf dieser Grundlage beruht die folgende von Petermann**) angegebene Methode der Werthbestimmung der Superphosphate, welche namentlich in Belgien und Frankreich üblich ist und zum Zwecke hat, die in den Superphosphaten enthaltene, in Wasser lösliche und zurückgegangene Phosphorsäure mit Hülfe von citronensaurem Ammon gleichzeitig in Lösung überzuführen, daher der abgekürzte Name „citratlösliche Phosphorsäure", für welchen auch zuweilen der „assimilirbare Phosphorsäure" gebraucht wird.

Als Lösung von citronensaurem Ammon dient eine solche von 1,09 spec. Gew., welcher man pro Liter 50 CC. Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat. Man bringt 100 CC. derselben in eine kleine Spritzflasche, spült damit 2 Grm. des Superphosphats***) in eine Porzellanreibschale, zerreibt, spült dann mit dem Reste der Lösung des citronensauren Ammons in einen Halb-Literkolben und digerirt eine Stunde unter öfterem Umschütteln bei 35 bis 38° C. Man lässt erkalten, füllt bis zur Marke mit Wasser, schüttelt, filtrirt durch ein trockenes, doppeltes Filter (das Filtrat ist anfangs oft trübe, wird dann aber klar) und fällt 100 CC. des klaren Filtrats unter fortwährendem Umrühren mit 60 CC. Chlormagnesiummischung (Bd. II. S. 692, Anmerk.***). Nach 15 Stunden filtrirt man,

*) Vergl. hierzu Grandeau, Handb. f. agriculturchem. Analysen S. 71, — Brunner, Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 141.

**) Landwirthsch. Versuchsstat. 24. 327, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 142.

***) Wird die Methode auf präcipitirte Phosphate oder gemischte Dünger angewandt, so verwendet Petermann von jenen 1 Grm. von diesen 5 Grm.

wäscht die phosphorsaure Ammenmagnesia mit 2,5proc. Ammoniakflüssigkeit aus, glüht und wägt. Nach Petermann's Mittheilungen liefert die Methode keine absolut genauen Resultate, sondern Differenzen von 0,2 bis 0,4 Proc. gegenüber der in §. 315 besprochenen Differenzmethode, — Brunner*) erhielt bei Parallelanalysen genügend übereinstimmende Resultate.

Wesentlich abweichend von diesen Beurtheilungen ist die, welche die im December 1881 in Halle versammelten Agriculturchemiker der Methode angedeihen liessen. Das Urtheil derselben geht dahin, dass die zur Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure vorgeschlagenen und angewandten Methoden ihren Zweck nicht entfernt erfüllen. Soll die Bestimmung trotzdem vorgenommen werden, so wurde vereinbart, 5 Grm. unausgewaschenes Superphosphat mit 100 CC. der Petermann'schen Citratlösung in einem Viertel-Literkolben eine Stunde bei 40°C. zu digeriren, zur Marke aufzufüllen, zu filtriren und in einem aliquoten Theile des Filtrats die Phosphorsäure zu bestimmen. Bei Mittheilung des Resultates müsse aber auf die Mängel der Methode hingewiesen werden**), vergl. hierzu auch Bd. I. S. 416. e. α.

c. Bestimmung der Gesammtphosphorsäure in Superphosphaten.

§. 318.

Man löst je nach der Gleichförmigkeit des Superphosphats 5, 10 oder 20 Grm. durch Erwärmen mit Salpetersäure, eventuell unter Behandlung eines schwerlöslichen Rückstandes mit Salzsäure und unter Eintragen von chlorsaurem Kali zur Zerstörung etwa vorhandener organischer Substanzen, bringt je nach der genommenen Menge auf 250, 500 oder 1000 CC., mischt, filtrirt durch ein trockenes Filter, und bestimmt in einer 0,1 bis 0,2 Grm. Phosphorsäure enthaltenden Menge des Filtrats die Phosphorsäure nach §. 309. Wurde bei der Lösung Salzsäure oder chlorsaures Kali verwandt, so ist die abpipettirte Menge des Filtrats erst wiederholt mit Salpetersäure fast zur Trockne zu verdampfen, der Rückstand mit Salpetersäure und Wasser zu behandeln und die Lösung abzufiltriren.

D. Analyse der Dünger, welche ihren Werth allein oder fast allein ihrem Gehalte an Kali verdanken.

§. 319.

Hierhin gehören das Chlorkalium und das schwefelsaure Kali, welche aus den „Abraumsalzen" der Stassfurter und anderer Steinsalzlager im

*) Zeitschr f. analyt. Chem. 19. 143.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 291.

Grossen dargestellt werden und in mehr oder weniger reinem Zustande in den Handel kommen, — die bei deren Fabrikation aus den Mutterlaugen gewonnenen unreineren Salze, das „rohe schwefelsaure Kali“ mit sehr wechselnden Gehalten von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium, sowie die Mineralien, aus welchen die genannten Kalisalze oder auch Kalidoppelsalze bereitet werden. Solche Mineralien sind der Carnallit (K Cl, 2 Mg Cl + 12 aq.), der im rohen (also noch etwa 20 bis 25 Proc. Chlornatrium, 15 bis 20 Proc. Kieserit und 2 bis 4 Proc. Chlormagnesium, Tachydrit etc. enthaltenden) Zustande etwa 16 Proc. Chlorkalium enthält, ferner der Kainit [K Cl, 2 (Mg O, S O_3) + 6 aq.], welcher als Rohkainit nur 12 bis 13 Proc. Kali oder — berechnet als schwefelsaures Kali — 22 bis 24 Proc. desselben enthält, neben 11 bis 12 Proc. schwefelsaurer Magnesia, 12 bis 15 Proc. Chlormagnesium, 37 bis 42 Proc. Chlornatrium, etwa 2 Proc. schwefelsaurem Kalk, 1 bis 2 Proc. unlöslichem Rückstand und 5 bis 8 Proc. Wasser. Weiter sind hier zu nennen die durch Calciniren aus dem Rohkainit dargestellten, an Chlor ärmeren Präparate, welche als „präparirter Kainit“, „rohe schwefelsaure Kalimagnesia“ oder „schwefelsaurer Kalimagnesiadünger“ in den Handel kommen, und endlich die aus dem Kainit durch Wasserbehandlung erhaltene „reine krystallisirte schwefelsaure Kalimagnesia“ mit einem Gehalte von 38 bis 40 Proc. schwefelsaurem Kali.

Da die Analyse der Kalisalze bereits in §. 225 (Bd. II. S. 289) eingehend besprochen worden ist und zwar sowohl im Hinblick auf blosse Gehaltsbestimmung an Kali wie auf vollständige Analyse, so kann ich hier einfach auf das dort Gesagte verweisen.

Ich empfehle von der Wasserlösung des Salzes zur Kalibestimmung eine solche Menge zu nehmen, dass man etwa 0,8 bis 1,2 g Kaliumplatinchlorid erhält. Durch Multiplication des Gewichtes des bei 130° C. getrockneten Kaliumplatinchlorids mit 0,3056 erhält man das Chlorkalium. Diese Zahl entspricht dem von Berzelius ermittelten Aequivalent des Platins nach der Berechnung von Watts*). — Multiplicirt man das bei 130° C. getrocknete Doppelsalz mit 0,30697, welche Zahl sich aus dem von Seubert**) ermittelten Aequivalent ergibt, so erhält man ein etwas zu hohes, und multiplicirt man mit der aus dem Andrew'schen***) Platinäquivalent abgeleiteten Zahl 0,3051 ein etwas zu niedriges Resultat für Chlorkalium, wie dies die von mir angestellten Versuche †) darthun.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 156.
**) Annal. d. Chem. 207. 31.
***) Annal. d. Chem. u. Pharm. 85. 255.
†) Zeitschr. f. anal. Chem. 21. 234.

E. Analyse der Dünger, welche ihren Werth allein oder fast allein ihrem Gehalte an Stickstoff verdanken.

Unter dieser Rubrik sind salpetersaure Salze, also vor Allem Chilisalpeter, Ammonsalze und diejenigen stickstoffhaltigen Dünger organischen Ursprungs aufzuführen, welche so wenig andere düngende Bestandtheile (Kali, Phosphorsäure) enthalten, dass der Werth der letzteren nicht oder kaum in Betracht kommt, wie z. B. Blutmehl, Hornmehl etc. — Da die Methoden der Stickstoffbestimmung verschieden sind, je nachdem derselbe in einer oder der anderen Verbindungsform vorhanden ist, müssen dieselben gesondert besprochen werden.

I. Chilisalpeter*).

§. 320.

Während das reine salpetersaure Natron 63,52 Proc. Salpetersäure oder 16,502 Stickstoff enthält, wird der Chilisalpeter, weil er noch etwas Chlornatrium, schwefelsaures Natron, unlöslichen Rückstand, Wasser etc. enthält, von den Düngerhandlungen nur mit einem garantirten Stickstoffgehalte von 15 oder von 15,5 Proc. geliefert.

Von den in §. 149 (Bd. I. S. 515) aufgeführten Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure in Chilisalpeter eignet sich vor Allem die Bd. I. S. 516 beschriebene Methode von Reich: Glühen mit Quarzsand, weil sie schnell und einfach auszuführen ist und sehr gute Resultate liefert. Man kann dieselbe ausser nach der a. a. O. beschriebenen ursprünglichen Reich'schen Art auch in der Weise ausführen, wie dies von Märcker und Abesser**) geschehen ist. Man mischt die abgewogene Menge des zerriebenen Chilisalpeters (etwa 1 bis 1,5 Grm.) mit etwa der siebenfachen Menge mit Salzsäure ausgezogenen, ausgewaschenen, geglühten Quarzsandes sorgfältig und erhitzt den sammt Inhalt gewogenen Tiegel 4 Stunden lang, aber nur so, dass etwa ein Drittel des Tiegels zum Glühen kommt. Nach dem Wägen überzeugt man sich, dass ein weiteres halbstündiges Erhitzen keine Gewichtsabnahme mehr veranlasst. Von dem so ermittelten Gesammtglühverlust (Salpetersäure + Wasser) ist dann zur Ermittelung der Salpetersäure der Wassergehalt des Chilisalpeters abzuziehen, welchen man in der Regel durch scharfes Trocknen (etwa bei 130° C.) bestimmen kann, unter Umständen aber auch, z. B. bei mit Kainit verfälschter Waare, durch Erhitzen bis eben zum Schmelzen feststellen muss.

---

*) In diesem Abschnitte sollen auch diejenigen neueren Bestimmungsmethoden der Salpetersäure besprochen werden, welche, wenn auch nicht gerade zur Werthbestimmung des Chilisalpeters erforderlich, doch zur Bestimmung der Salpetersäure in gemischten Düngern in Betrachtung zu ziehen sind.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 281.

Selbstverständlich können zur Bestimmung der Salpetersäure in Chilisalpeter auch andere Methoden angewandt werden. Viele derselben sind bereits in §. 149 (Bd. I. S. 515) beschrieben*), andere sind neueren Datums. Obgleich nun die bereits besprochene Reich'sche Methode zur Werthbestimmung des Chilisalpeters in Betreff ihrer Einfachheit und Genauigkeit genügt, so muss ich doch auch noch auf andere zum gleichen Zwecke vielfach angewandte Verfahrungsweisen, sowie auf einige neuere bei Analyse gemischter Dünger in Betracht kommende Bestimmungsmethoden der Salpetersäure hinweisen.

Anstatt der Reich'schen Methode wendet man zur Werthbestimmung des Chilisalpeters häufig auch die Persoz'sche Methode (Bd. I. S. 516), d. h. Erhitzen des wasserfreien Nitrates mit wasserfreiem zweifach chromsaurem Kali und Bestimmung der Salpetersäure aus dem Gewichtsverlust an. E. Pfeiffer**) empfiehlt, auf 1 Thl. Chilisalpeter 3 bis 4 Thle. zweifach chromsaures Kali zu verwenden, weil dadurch das Austreiben der Salpetersäure erleichtert werde, auch zwischen den Platintiegel und seinen Deckel ein Dreieck aus dünnem Platindraht zu legen, um den Dämpfen Raum zum Entweichen zu gewähren. Die Temperatur darf nur bis nahe zur dunklen Rothgluth gesteigert werden. Wenn die Masse ruhig fliesst, ist die Operation beendigt. Bemerkt man an der erkalteten Schmelze oder an den an den Deckel gespritzten kleinen Antheilen derselben von Chromoxyd grüngefärbte Partien, so ist der Versuch zu verwerfen. Statt des zweifach chromsauren Kalis empfehlen Manche die Verwendung eines Gemenges von gleichen Theilen einfach und zweifach chromsauren Kalis***).

Eine auf einem neuen Principe beruhende Methode (Zusammenschmelzen des Nitrates mit kohlensaurem Natron und Chromoxyd in einer mit Kohlensäure gefüllten Glasröhre, Auslaugen der Schmelze und Bestimmen der gebildeten Chromsäure im Filtrate, woraus sich dann die Salpetersäure berechnet) hat A. Wagner†) empfohlen. Dieselbe liefert auch gute Resultate††), ist aber weit umständlicher als die Methode von Reich oder Persoz. Das entwickelte Stickoxyd kann zur Controle aufgefangen und gemessen oder — wie bei der Schlösing'schen Methode (Bd. I. S. 522) — in Salpetersäure übergeführt werden.

Alle in neuerer Zeit weiter empfohlenen Methoden zur Bestimmung der Salpetersäure sind nur Modificationen der in §. 149 beschriebenen Methoden oder des in Bd. II. S. 569 angeführten, ursprünglich von Walter Crum herrührenden Verfahrens. — Die meisten beruhen auf

*) Eine sehr dankenswerthe kritische Prüfung der meisten dort besprochenen Methoden hat J. M. Eder (Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 267) geliefert.

**) Arch. Pharm. [3] 13. 539, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 597.

***) P. Wagner, Chemikerzeitung 1883. S. 1710.

†) Dingler's polyt. Journ. 200. 120 u. 201, 420, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 91 u. 314.

††) Vergl. auch Eder a. a. O. S. 287.

der Ueberführung der Salpetersäure in Stickoxyd, also auf demselben Principe wie die Bd. I. S. 519 unter d. besprochenen Methoden, und viele sind blosse Modificationen der Schlösing'schen Methode (Bd. I. S. 522), welche auch früher schon mannigfach modificirt worden ist (Bd. I. S. 524 und Bd. II, S. 54).

Vor Allem hat Schlösing *) seine Methode selbst wesentlich geändert und derselben dadurch einen hohen Grad der Einfachheit in Ausführung wie Berechnung gegeben, dass er einerseits das bei der Einwirkung einer bekannten Salpetermenge auf Eisenchlorür sich bildende, andererseits das unter gleichen Umständen aus der unbekannten Salpetersäuremenge gewonnene Stickoxydgas über Wasser auffängt und misst. Da sich aus dem ersten Versuche ergibt, welchem Gewichte Salpetersäure oder darin enthaltenem Stickstoff 1 CC. des Stickoxydgases unter den gegebenen Verhältnissen entspricht, so lässt sich aus dem beim zweiten Versuche erhaltenen Stickoxyd-Volumen die unbekannte Salpetersäure- oder Stickstoffmenge ohne Weiteres ableiten, denn Druck, Feuchtigkeitszustand und Temperatur beider Gasmengen sind ja dieselben. Auch die sonstigen Fehlerquellen, welche der Messung des Stickoxyds über Wasser anhaften (geringe Löslichkeit des Stickoxyds in Wasser, Einfluss des Sauerstoffs der im Wasser gelösten Luft) werden dabei ausgeschlossen und zwar um so vollkommener, je mehr man darauf Rücksicht nimmt, dass aus der bekannten und aus der unbekannten Salpetersäuremenge einigermaassen gleiche oder doch nicht allzu verschiedene Stickoxydvolumina erhalten werden.

Schlösing hat zur Ausführung seiner abgeänderten Methode einen besonderen Apparat, namentlich auch eine eigens eingerichtete Wasserwanne, empfohlen, welcher allen Anforderungen entspricht und in Grandeau's Handbuch S. 34 abgebildet ist. Ich halte es aber für entsprechender, hier den von P. Wagner **) ein wenig modificirten Apparat, wie ihn Fig. 129 (a. f. S.) darstellt, zu beschreiben, weil derselbe sich mit in der Regel in den Laboratorien schon vorhandenen Gefässen leicht herstellen lässt.

Das bei Prüfung von Chilisalpeter einzuschlagende Verfahren ist folgendes:

In das 250 bis 300 CC. fassende Kochfläschchen *a* bringt man 40 CC. einer im Liter etwa 200 Grm. Eisen enthaltenden Eisenchlorürlösung und 40 CC. Salzsäure von 1,1 specif. Gew. Darauf giesst man einige Cubikcentimeter derselben Salzsäure in die mit Glashahn versehene Trichterröhre *b*, welche mit ihrer fein ausgezogenen Oeffnung in den Bauch des Kochfläschchens, aber nicht bis in die darin enthaltene Flüssigkeit reicht. Man öffnet den Glashahn, um durch die abfliessende Säure die in der Glasröhre enthaltene Luft zu verdrängen, schliesst ihn aber wieder,

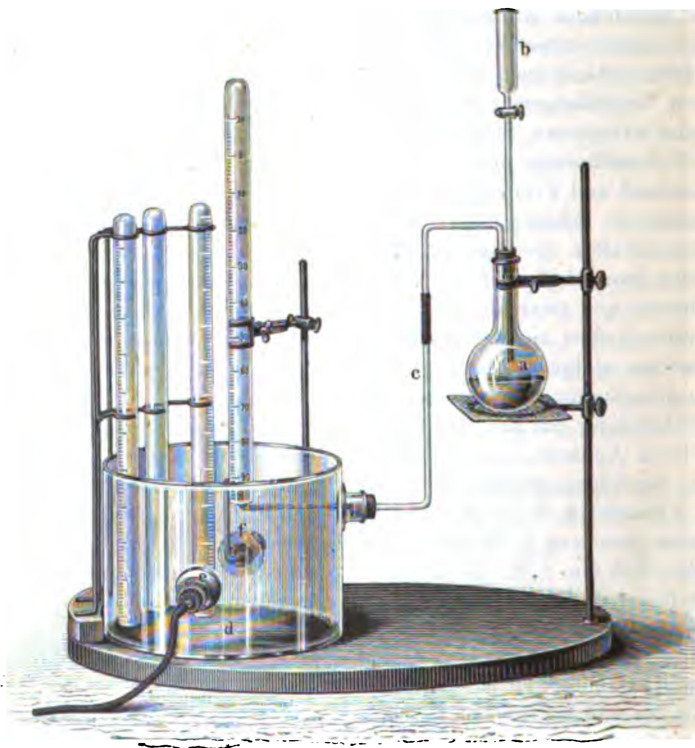
---

*) Grandeau's Handb. d. agriculturchem. Analysen, deutsche Ausgabe S. 31.

**) Chemikerzeitung 1884. S. 651, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 559.

bevor der letzte Rest der Säure aus dem Trichter abgeflossen ist. Die Gasentwickelungsröhre *c* taucht in das Wasser einer etwa 24 Cm. weiten, 20 Cm. hohen Glaswanne, durch deren Tubus *e* kaltes Wasser eingeführt werden kann, um das bei der Operation entstehende warme und Salzsäure enthaltende Wasser durch die in den Tubus *f* eingefügte Glasröhre zu verdrängen. In der Glaswanne befinden sich vier oder mehr mit Wasser gefüllte, in ganze oder halbe Cubikcentimeter eingetheilte Messcylinder, gehalten durch Drahtgestelle mit oben geschlossenen, in der Mitte halb

Fig. 129.



geschlosseuen Ringen. Keine dieser Messröhren ist anfangs über das aufwärts gebogene Ende des Gasentwickelungsrohres *c* gestellt.

Man erhitzt jetzt den Inhalt des Kochfläschchens *a* zum Sieden und erhält ihn darin, bis alle Luft ausgetrieben ist, was man dadurch leicht feststellen kann, dass man ein mit Wasser gefülltes Proberohr über das Ausgangsende der Gasentwickelungsröhre schiebt. — Man befestigt nunmehr einen der Messcylinder über der Gasleitungsröhre, giesst 10 CC. der Normalsalpeterlösung, welche im Liter genau 33 Grm. reines salpetersaures Natron enthält, in die Trichterröhre *b* und bewirkt durch geeignete

Stellung des Glashahns, dass die Normallösung langsam in die stets im Sieden zu haltende Eisenlösung tropft. Ist dies bis auf einen kleinen Rest geschehen, so füllt man den Trichter zweimal nach einander mit Salzsäure von 1,1 specif. Gew. und lässt auch diese bis auf einen die Röhre noch füllenden Rest eintropfen. Sobald dies geschehen, ist die erste Operation beendigt. Man schiebt daher, während man den Inhalt von *a* stets im Sieden erhält, den Messcylinder vorläufig zur Seite, ersetzt ihn durch einen anderen und bringt 10 CC. der Lösung des zu prüfenden Chilisalpeters, welche ebenfalls im Liter 33 Grm. desselben enthält, in den Trichter *b*, indem man im Uebrigen ganz verfährt wie zuvor, namentlich auch zweimal mit Salzsäure nachspült. Man kann so, ohne die Eisenchlorürlösung zu erschöpfen, noch sechs bis sieben weitere Bestimmungen und zum Schlusse noch eine Controlbestimmung mit der Normalsalpeterlösung folgen lassen. Ist auch diese beendigt, so öffnet man den Glashahn, um Luft in *a* eintreten zu lassen und entfernt die Flamme.

Die Stickoxyd enthaltenden Messcylinder hat man inzwischen in einen etwa 44 Cm. hohen, 15 Cm. weiten Glascylinder gesenkt, in welchem sie durch Messingklammern, welche sich auf den Rand des Cylinders legen, fest gehalten werden. Das beim Einsenken der Messcylinder verdrängte Wasser fliesst durch einen seitlichen Tubus ab. Sobald man sicher sein kann, dass die Temperatur aller Messcylinder und ihres Inhaltes dieselbe ist, liest man die Gasvolumina ab.

Hat man so operirt, wie oben angegeben, so belehrt der Ansatz: das aus 0,33 Grm. reinem salpetersaurem Natron entwickelte Stickoxydgas verhält sich zu dem aus 0,33 Grm. des geprüften Chilisalpeters entwickelten Stickoxydgas wie 100 : x sofort über den Procentgehalt des Chilisalpeters an salpetersaurem Natron. Hat man dagegen ungleiche Mengen von reinem salpetersaurem Natron und zu untersuchender Substanz verwandt, so berechnet man am einfachsten, welcher Menge Salpetersäure oder Stickstoff 1 CC. des aus ersterem erhaltenen Stickoxyds entspricht, und multiplicirt mit dem gefundenen Werthe die Anzahl der Cubikcentimeter Stickoxyd, welche die unbekannte Menge Salpetersäure geliefert hat. Von den weiter empfohlenen Modificationen der ursprünglichen Schlösing'schen Methode gewährt keine ein so rasches Arbeiten, als das eben beschriebene Verfahren. Ich begnüge mich daher damit, auf ihre Grundlage hinzuweisen.

C. Böhmer*) empfiehlt, das Stickoxyd durch Auffangen in mit concentrirter Chromsäurelösung gefülltem Liebig'schen Kaliapparat gewichtsanalytisch zu bestimmen, — E. Wildt u. A. Scheibe**) regeneriren aus dem Stickoxyd die Salpetersäure, um diese dann titrimetrisch zu bestimmen, verwenden dabei aber einen Apparat, welcher die Quecksilber-

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 20.
**) Daselbst 23. 151.

wanne ausschliesst. Sie geben ihrem Verfahren dem Messen des Stickoxydgases gegenüber namentlich dann den Vorzug, wenn zu fürchten ist, dass dem Stickoxyd andere indifferente Gase beigemischt sein können, wie dies bei Untersuchung von Pflanzensäften zu befürchten ist. — Warington *) entfernt die Luft aus dem Zersetzungsgefäss, wie dies auch Schlösing schon vorgeschlagen hatte, mittelst eines Kohlensäurestromes, welcher durch den etwas Wasser enthaltenden kleinen Kolben, der in ein auf 140° C. erhitztes Chlorcalciumbad eingesenkt ist, geleitet wird, fängt das Stickoxydgas über Quecksilber auf, behandelt es dann mit Kalilauge und lässt es schliesslich durch eine gesättigte Lösung von Eisenchlorür absorbiren. Er empfiehlt seine Methode namentlich auch zur genaueren Bestimmung kleiner Salpetersäuremengen. — Wilfarth **) führt das Stickoxyd durch Wasserstoffhyperoxyd in alkalischer Lösung von bekanntem Gehalte in Salpetersäure über, um dieselbe dann titrimetrisch zu bestimmen.

Auch auf der §. 149. e. (Bd. I. S. 525) besprochenen Grundlage: Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak, sind verschiedene, hier kurz zu erwähnende abgeänderte Methoden in Vorschlag gekommen, so die von E. Pugh vorgeschlagene und von O. v. Dumreicher ***) neu bearbeitete, bei welcher salzsaure Zinnchlorürlösung, ferner die von J. West-Knights †) und die von B. Kinnear ††) empfohlene, bei welcher Zink und Schwefelsäure verwandt wird.

Die Walter Crum'sche Methode zur Bestimmung der Salpetersäure und das zu ihrer Ausführung von Lunge construirte Nitrometer sind bereits §. 271. 2. (Bd. II. S. 569) eingehend besprochen worden. Die Methode ist nach den Untersuchungen von Warington †††) namentlich zur Bestimmung kleiner Salpetersäuremengen sehr geeignet, liefert aber bei Anwesenheit grösserer Mengen von organischen Substanzen zu niedrige Resultate, welch' letztere Angabe mit den Erfahrungen von Lunge §) im Widerspruch steht. In neuester Zeit hat Shepherd §§) das Nitrometer zur Bestimmung der Salpetersäure in Düngern empfohlen. Da bei der Untersuchung gemischter Dünger auf diesen Paragraphen verwiesen werden muss, theile ich gleich hier die von ihm gegebenen Vorschriften mit. Man verwende bei Düngern, welche etwa 5 Proc. Salpetersäure enthalten, nicht mehr als 0,2 Grm., bei solchen, welche weniger als 1 Proc. Salpetersäure enthalten, 2 bis 3 Grm. der Substanz. Die mit heissem Wasser bereiteten Auszüge werden auf eine geringe Menge eingedampft und in das Nitrometer gebracht. Die Entfernung von Chlor

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 547.
**) Daselbst 23. 587.
***) Daselbst 20. 290.
†) Daselbst 22. 572.
††) Daselbst 25. 224.
†††) Daselbst 19. 85.
§) Daselbst 19. 208.
§§) Daselbst 25. 270.

durch schwefelsaures Silberoxyd ist nicht erforderlich. Das Volumen der Flüssigkeit sei so gering, dass es einschliesslich der Waschwasser nicht über 5 CC. beträgt. Zu der vollständig erkalteten Flüssigkeit lässt man vorsichtig ihr doppeltes Volumen reine concentrirte Schwefelsäure in das Nitrometer treten, mischt dieselbe mit der wässerigen Flüssigkeit durch sanftes Schütteln, lässt, wenn nöthig, durch momentanes Oeffnen des Glashahns entwickelte Kohlensäure austreten und schüttelt dann kräftig zur Entwickelung des Stickoxydes. Die Reaction ist in wenigen Minuten beendigt. Man lässt erkalten und liest ab. — Macht man ganz unter denselben Umständen Gegenproben mit Salpeterlösungen von bekanntem Gehalt, so kann man auch hier die Berücksichtigung von Luftdruck und Temperatur ersparen, indem man die Berechnung wie bei der neuen Schlösing'schen Methode ausführt. — Die Frage, welchen Einfluss organische Substanzen auf das Resultat ausüben können, bedarf weiterer Untersuchung.

II. Ammonsalze.

Die Bestimmung des Ammoniaks in Ammonsalzen führt man in der Regel entweder durch Destillation unter Zusatz gebrannter Magnesia oder durch Abscheidung und Messung des Stickstoffs nach der Methode aus, welche von Knop den Namen Azotometrie erhalten hat.

a. Destillationsmethode.

§. 321.

Die Destillationsmethode ist bereits §. 99. 3. (Bd. I. S. 224) und in Bezug auf ihre Anwendung zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Bodenarten in §. 302. b besprochen worden. — Hier will ich nur noch darauf aufmerksam machen, dass nicht nur bei gemischten Düngern, sondern auch bei den im Grossen dargestellten, öfters Rhodanammonium enthaltenden Ammonsalzen die Destillation stets unter Zusatz von gebrannter Magnesia, nicht aber von Kali- oder Natronhydrat, vorzunehmen ist, weil bei Einwirkung dieser auch der im Rhodan enthaltene Stickstoff Ammoniak liefert *), — dass man bei Destillation mit Magnesia auch bei Anwesenheit von Phosphaten genaue Resultate erhält**), und dass etwaiges stossendes Kochen der ammoniakhaltigen Flüssigkeit dadurch ganz vermieden werden kann, dass man das Erhitzen nicht direct, sondern durch Einleiten von Wasserdampf bewirkt (Rüdorff***).

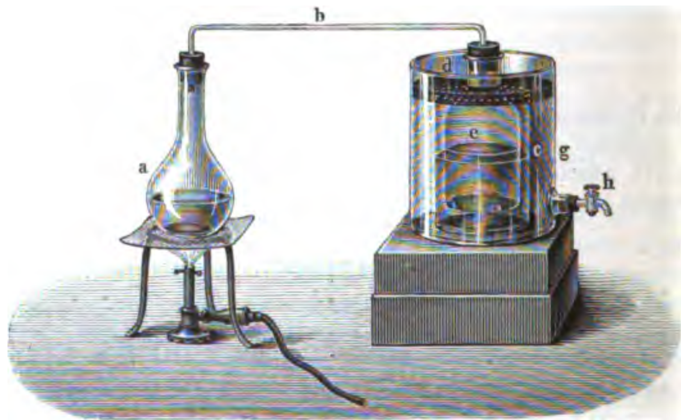
In Betreff der Vorlagen, in welchen sich die vorgeschlagene titrirte Säure befindet, braucht man sich natürlich auch nicht streng an die

*) Vergl. Esilman (Zeitschrift f. analyt. Chem. 14. 94).
**) Vergl. Märcker, Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 277.
***) Zeitschr. f. Chanalyt. em. 12. 440.

§. 99. 3. beschriebene Form zu binden, nur ist stets darauf zu achten, dass das ammoniakalische Destillat nicht in Berührung mit Kork oder Kautschuk kommt, weil diese etwas desselben zurückhalten. — Knublauch*) rühmt den in Fig. 130 dargestellten Apparat als sehr praktisch.

a ist das Destillationskölbchen von 200 bis 250 CC. Inhalt, die Röhre *b* führt zu dem Absorptionsapparate *e*, welcher die Gestalt eines Fläschchens ohne Boden hat, unten 40 Mm. weit und am Rande an mehreren Stellen nach aussen aufgebaucht ist, um die entweichenden Gasblasen besser zu zertheilen. Das Gefäss *e* hängt mittelst einer um seinen Hals durch Keile befestigten Korkscheibe *d* auf dem cylindrischen Gefässe *c* und zwar so, dass *e* um einige Millimeter vom Boden absteht. In *c* kommt die abgemessene Menge titrirter Säure und so viel Wasser, dass das Gefäss *e* etwa 1 Cm. eintaucht. Der Cylinder *c* wird schliesslich

Fig. 130.



zum Behufe der Abkühlung in das mit Wasser zu füllende Gefäss *g* eingesetzt. Nachdem man den Inhalt von *a* auf $^1/_2$ oder $^1/_3$ abdestillirt und somit alles Ammoniak ausgetrieben hat, nimmt man den Stopfen von *e* ab, nimmt *c* aus dem Kühlgefäss und titrirt nach völligem Erkalten ohne *e* herauszunehmen den Säureüberschuss. — Man löst bei der Untersuchung von schwefelsaurem Ammon zweckmässig 20 Grm. zu 500 CC. und verwendet 25 CC., entsprechend 1 Grm., zur Destillation. Zum Nachspülen der Wände von *a* sind etwa 10 CC. Wasser erforderlich. Schlägt man 20 CC. Normalschwefelsäure vor, so gebraucht man schliesslich etwa 6 CC. Normalnatron zur Abstumpfung des Ueberschusses. Knublauch treibt das Ammoniak durch etwas festes Aetzkali aus, welches in Filtrirpapier gewickelt zum Inhalt von *a* gebracht wird. Das dann auf der Oberfläche schwimmende Papier veranlasst ein ruhigeres Sieden. Aus dem Obigen

*) Zeitschr. f. analyt. 21. 161.

ergibt sich aber, dass man Aetzkali nur bei Abwesenheit von Rhodan und anderen stickstoffhaltigen organischen Substanzen verwenden darf.

Als Indicatoren verwendet man bei Ammoniaktitrirungen nach den Untersuchungen Thomson's*) am besten Lackmus (oder das Bd. II. S. 681 erwähnte Lackmuspräparat), Methylorange oder Phenacetolin. Rosolsäure ist weniger, Phenolphtaleïn nicht geeignet.

b. Azotometrische Methode.

§. 322.

Die azotometrische Methode, auf welche schon Bd. II. S. 681 hingewiesen worden ist, beruht auf der durch die Gleichung $3(NaO, BrO) + 2 NH_3 = 2 N + 6 HO + 3 Na Br$ dargestellten Einwirkung überschüssiger unterbromigsaurer Alkalien auf Ammoniak. Aller Stickstoff des letzteren wird somit in Freiheit gesetzt und kann gemessen werden. Ich beschreibe die Methode nachstehend in der möglichst vervollkommneten Form, welche ihr W. Knop, von dem das Verfahren herrührt, in einer seiner neuesten Publicationen**) gegeben hat.

Der zu ihrer Ausführung erforderliche Apparat ist in Fig. 131 (a. f. S.) dargestellt***).

a, das Zersetzungsgefäss, in welchem man die Lösung des unterbromigsauren Natrons auf das Ammonsalz wirken lässt, ist 10 bis 11 Cm. hoch, hat 5 Cm. Durchmesser und wird durch einen hohlen Glasstöpsel verschlossen, dessen Höhlung sich in ein starkes Glasrohr *b* von 8 bis 9 Cm. Länge und 2 Cm. Durchmesser fortsetzt. Dieses kann oben durch einen Glashahn abgesperrt werden, dessen Bohrung die Verbindung des weiten Rohres mit einer starken, allmählich sich verjüngenden, an den oberen, äusseren Theil des Glashahns angeschmolzenen Glasröhre gestattet. Das weite Rohr ist mit groben Glasperlen dicht angefüllt und unten mit einem losen Ballen von feinem Platindraht verstopft, so dass die Perlen nicht in das Zersetzungsgefäss hinabfallen können. Dieses kann mittelst des starken Metallstabes *c*, der am unteren Ende als Boden für *a* eine starke rechtwinkelig angelöthete Metallplatte und etwas höher eine federnde Metallklemme trägt, in den das Kühlwasser enthaltenden Glascylinder *dd*, von 50 Cm. Höhe und 18 Cm. Durchmesser, eingesetzt werden. Der Metallstab lässt sich in einer Hülse vertical auf- und niederschieben und oben durch eine seitlich angebrachte Stellschraube

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 225.

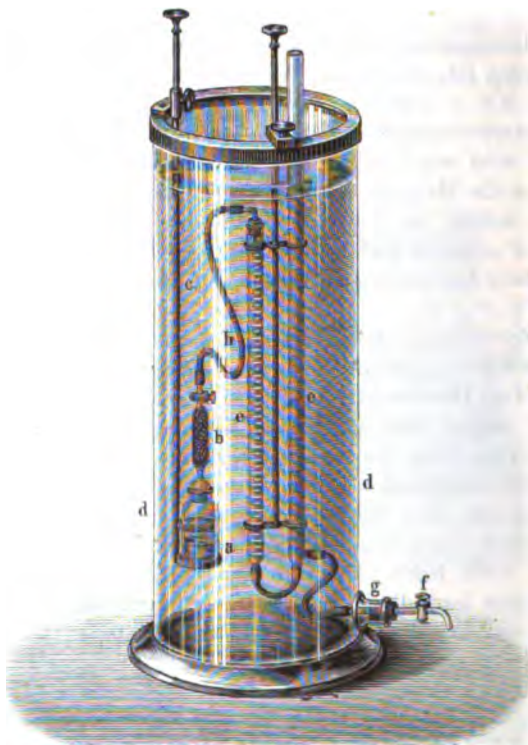
**) Daselbst 25. 301.

***) In Betreff anderer, in der Construction mehr oder weniger abweichender Apparate vergl. P. Wagner, Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 383 und 15. 250, — Soxhlet, daselbst 16. 81, — Gawalovski, daselbst 18. 244 und 24. 61, — C. Mohr, daselbst 23. 26, — Mossalki, Bull. de la soc. chim. de Paris 40. 18.

feststellen. Entfernt man diese, so hängt die Führung des Zersetzungsgefässes oben noch auf dem *dd* abschliessenden Messingringe in zwei starken, kurzen Stahlstiften, von denen sie sich leicht abnehmen und auf welche sie sich leicht wieder aufsetzen lässt.

An dem Metallringe von *dd* ist auch die Metallfassung des U-Rohres *e*, dessen einer Schenkel graduirt ist, mittelst einer Schraube befestigt. Nach dem Entfernen derselben und Wegnahme des zum Ablassen des Wassers aus dem U-Rohre nöthigen, mit dem nicht graduirten Schenkel

Fig. 131 *).



desselben durch einen kurzen Kautschukschlauch verbundenen Glashahnes *f* sammt Kork aus dem Tubus *g* kann das ganze U-Rohr zum Behufe der Reinigung und zeitweiligen Erneuerung der Kautschukschläuche herausgenommen werden. Der graduirte und der etwas längere nicht

*) In Fig. 131 ist das U-Rohr im Mantel nach rechts zur Seite geschoben dargestellt, um die Stellung des Zersetzungsgefässes und dessen Gestalt deutlicher hervortreten zu lassen. In Wirklichkeit hat der Beobachter, wenn er die Breitseite des U-Rohres vor sich hat, den Glashahn *f* um 90° rechts zur Seite.

graduirte Schenkel des U-Rohres, welcher einige Centimeter über den Spiegel des Kühlwassers in *dd* herausragen muss, um das U-Rohr mit destillirtem Wasser füllen zu können, sind nach der Zeichnung unten durch einen Kautschukschlauch verbunden. Man kann dieselben aber auch zur Vereinfachung der zuweilen nöthigen Reparaturen aus einem Stücke herstellen lassen. Um die am unteren Ende des nicht graduirten Schenkels seitlich befindliche kurze Röhre mit dem Glashahn *f* verbinden zu können, schiebt man ein etwa 20 Cm. langes Stück Kautschukschlauch auf, setzt das U-Rohr in *dd* ein, zieht das freie Ende des Kautschukschlauches mittelst eines Häkchens aus dem Tubus *g* heraus, schiebt das Ende der mit Glashahn *f* versehenen Glasröhre erst durch die Oeffnung eines Korkes, den man nach der Durchbohrung einige Zeit mit geschmolzenem Paraffin getränkt hat, darauf in das freie Ende des Kautschukschlauches und drückt endlich den Kork in den Tubus *g*.

Der Kautschukschlauch *h*, welcher den graduirten Schenkel des U-Rohres mit dem Gefässe *a* verbindet, hat im Lichten die Dicke einer starken Stricknadel, muss dickwandig und aus weichem Kautschuk gefertigt sein. Er sei so lang, dass man *a* aus dem Kühlwasser heben und, ohne den Schlauch irgendwie zu zerren, neben *dd* auf den Tisch stellen kann. Bei solcher Länge hat man keine Veränderung des Volumens des Schlauches zu befürchten und kann das Schütteln und Umkehren von *a* ausserhalb des Mantels *dd* bequem verrichten.

Die Ausführung der Analyse ist folgende:

1. Man löst 15,2422 Grm. reines wasserfreies Chlorammonium zu 1000 CC. — 10 CC. dieser Lösung enthalten 0,040 Grm. Stickstoff.

2. Man löst 20 Grm. des zu untersuchenden Ammonsalzes, wenn es Ammonsulfat ist, — 16 Grm., wenn es Salmiak sein sollte, zu 1000 CC.

3. Man nimmt nach Lösung der Schraube an *c* das Zersetzungsgefäss *a* sammt seiner Führung heraus, stellt *a* neben das Azotometer auf den Tisch, nimmt den Stopfen ab, kehrt ihn über *a* um und giesst durch die trichterförmige Oeffnung des Stopfens bei geöffnetem Glashahn so lange von abgemessenen 50 CC. bromirter Natronlauge *), bis die Glasperlen in dem Stopfenaufsatze von der Lauge vollständig benetzt sind, bringt darauf den Rest der 50 CC. bromirter Lauge in *a*, setzt den mit Talg gefetteten Glasstöpsel in die Mündung von *a* ein, lässt so lange stehen, bis keine Lauge mehr von den Perlen abtropft, setzt dann mittelst einer Pincette ein unten zugeschmolzenes Glasrohr von geeigneter Weite und Länge, in welches man 10 CC. der Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalte gebracht hat, in die Lauge ein **), schliesst den Stopfen wieder,

---

*) Zur Darstellung derselben löst man 100 Grm. Natronhydrat in 1250 CC. Wasser, kühlt stark ab, fügt 25 CC. Brom zu und mischt. Die Lauge bewahrt man gegen Lichteinwirkung geschützt auf.

**) P. Wagner empfiehlt das zur Aufnahme der Ammonsalzlösung bestimmte Glascylinderchen auf dem Boden des Zersetzungsgefässes anzuschmelzen (Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 250).

verbindet a, bei geöffnetem Glashahn an b, mit dem graduirten Schenkel des U-Rohres durch den Kautschukschlauch, senkt a und den Schlauch in das Kühlwasser in dd, indem man den es tragenden Schieber mittelst der an seiner Hülse angelötheten Metallplatte auf die beiden oben erwähnten Stifte hängt, lässt 20 Minuten stehen, trägt Sorge, dass der Wasserstand in beiden Schenkeln gleiche Höhe hat, und notirt denselben. Zur besseren Abschätzung der Gleichstellung dient eine verschiebbare, zur einen Hälfte schwarz, zur anderen weiss angestrichene kleine Tafel. — Die Temperatur des Kühlwassers in dd sei nicht wesentlich anders als die der umgebenden Luft. — Man lässt nun etwa 30 CC. Wasser aus f abfliessen, nimmt dann a aus dem Kühlwasser und neigt es ein wenig, so dass etwas Ammoniaksalzlösung ausfliesst und die Gasentwickelung langsam vor sich geht. Die geringen Mengen mit fortgerissenen Ammoniakgases werden noch von der an den Glasperlen haftenden Lauge absorbirt und zersetzt. Man führt in gleicher Weise das Mischen beider Flüssigkeiten weiter. Wird endlich die Gasentwickelung träge, so schliesst man den Glashahn an b und schüttelt unter wiederholtem Umkehren von a. Erst dann öffnet man den Hahn an b wieder, bringt a sammt Schlauch in das Kühlwasser, schiebt es auf und nieder, um das Wasser zu mischen, befestigt es dann in seiner tiefsten Stellung, lässt 20 Minuten stehen, entfernt so viel Wasser aus f, dass der Wasserstand in den beiden Schenkeln des U-Rohres gleich ist und liest dann ab, wie viel Cubikcentimeter Stickgas sich entwickelt haben. Dieselben — etwa 32 CC. — entsprechen 0,040 Grm. Stickstoff und zwar bei dem herrschenden Luftdruck und der Temperatur, welche das Kühlwasser hat.

4. Man stellt nunmehr in ganz gleicher Weise einen Versuch mit der Lösung 2. an und berechnet auf Grund des in 3. gefundenen Verhältnisses zwischen Stickstoffvolum und Stickstoffgewicht den Stickstoffgehalt des zur Lösung 2. verwandten Ammonsalzes. — Hat z. B. Versuch 3. 33 CC., Versuch 4. 30 CC. Stickgas geliefert, so ergibt sich das in 10 CC. der Lösung 2. enthaltene Stickstoffgewicht aus dem Ansatze:

$$33\ \text{CC.} : 0{,}040\ \text{Grm. N} = 30\ \text{CC} : x$$
$$x = 0{,}03636\ \text{Grm.}$$

Sollte der Versuch in 4. ein Stickstoffvolum geliefert haben, welches von dem in 3. erhaltenen bedeutend abweicht, so wiederholt man den Versuch unter Anwendung einer entsprechend grösseren Menge der Lösung 2.

5. Macht man eine grössere Reihe solcher Versuche hinter einander, so empfiehlt es sich zuletzt, das in 3. gefundene Verhältniss zwischen Stickstoffvolum und Stickstoffgewicht durch einen weiteren Versuch mit 10 CC. der Lösung 1. nochmals zu controliren.

6. Anstatt der in 4. beschriebenen Berechnungsart, welche einfach auf Vergleichung der zu bestimmenden Stickstoffmenge mit einer bekannten unter ganz gleichen Umständen beruht, kann man natürlich

auch einfach das erhaltene Stickgas messen und aus dem Volumen desselben sein Gewicht berechnen. Selbstverständlich muss aber dann der Luftdruck, die Temperatur und der Feuchtigkeitszustand, sowie der Umstand berücksichtigt werden, dass eine kleine Menge Stickgas in der Zersetzungsflüssigkeit gelöst bleibt, welche von deren Temperatur abhängig ist. Diese Berechnungen werden erspart, wenn man sich der von E. Dietrich*) berechneten Tabellen auf S. 720 bis 722 bedient.

7. Knop verwendet als Normalflüssigkeit eine wässerige Salmiaklösung, welche 10 Grm. reines trockenes Chlorammonium in 2089,4 CC. enthält. Jedes Cubikcentimeter einer solchen Lösung entspricht 1 CC. trockenen Stickgases von 0° und 76 Cm. Barometerstand. Bei Anwendung dieser Lösung liefert somit der Versuch das Verhältniss zwischen feuchtem Stickgas von der Temperatur des Kühlwassers und dem jeweiligen Barometerstand zu trocknem von 0° bei 76 Cm. Luftdruck.

In §. 302. *γ* ist bei Anführung der azotometrischen Methode zur Bestimmung des Ammoniakgehaltes der Bodenarten auf die Besprechung der Azotometrie bei Analyse der Düngerarten verwiesen. Es wird daher nothwendig, hier noch auf das hinzuweisen, was bei Anwendung der Methode bei Analyse von Bodenarten noch besonderer Erwähnung bedarf. Es sind dies folgende Punkte:

1. Als Zersetzungsgefäss verwendet Knop jetzt**) anstatt des von ihm früher verwandten Gefässes mit Bleideckel***) eine weithalsige Flasche, welche im Inneren durch ein verticales Glasseptum in zwei ungleich grosse Kammern getheilt ist. Dieselbe ersetzt das Gefäss *a* in Fig. 131 (Bd. II. S. 716) und hat denselben Aufsatz mit Glashahn wie dieses.

2. Da die eine Kammer 100 Grm. Erde muss fassen können und ausserdem 125 CC. Flüssigkeit, so wird dadurch eine Grösse des Gefässes bedingt, bei welcher es sich nicht wohl mehr zugleich mit dem U-Rohr in einen Cylinder mit Kühlwasser senken lässt. Man muss es daher in einem besonderen Gefässe abkühlen und Sorge tragen, dass die Temperatur anfangs und am Schlusse dieselbe ist.

3. Man bringt in die grössere Kammer des Zersetzungsgefässes eine Menge Feinerde, welche 100 Grm. bei 125° C. getrockneter Erde entspricht, mischt 125 CC. einer gesättigten klaren Boraxlösung †) hinzu, bringt in die kleinere Kammer des Zersetzungsgefässes wie oben 25 CC. Bromlauge, dreht den Stopfen ein, verbindet seinen Glasaufsatz mit dem U-Rohr, umgibt dieses wie das Zersetzungsgefäss mit Kühlwasser, lässt 20 Minuten stehen, sorgt für richtigen Stand der Wassersäulen im U-Rohr und beginnt dann anfangs bei geöffnetem, dann bei vorüber-

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 5. 38 bis 40.

**) Daselbst 25. 304.

***) Chem. Centralbl. 1860. 251.

†) Die Boraxlösung hat den Zweck, dem Fehler vorzubeugen, der durch Contraction veranlasst werden kann, wie man solche meist beobachtet, wenn stark alkalische Flüssigkeiten mit Bodenarten geschüttelt werden.

I. Tabelle für die Gewichte

in Milligrammen bei einem Drucke von 720 bis 770 Millimeter

Millimeter.

Temperatur nach Celsius.	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	[illegible]
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	[illegible]
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	[illegible]
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	[illegible]
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	[illegible]
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	[illegible]
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	[illegible]
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	[illegible]
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	[illegible]
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	[illegible]
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	[illegible]
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	[illegible]
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	[illegible]
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	[illegible]
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	[illegible]
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	[illegible]
	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738	740	742	744

Millimeter.

ines Cubikcentimeters Stickstoff

ueckſilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° C.

Millimeter.

6	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355	10°
014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829	11°
493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294	12°
979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768	13°
459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234	14°
933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694	15°
407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156	16°
873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608	17°
335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056	18°
794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504	19°
51	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948	20°
700	1,12007	1,12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385	21°
45	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818	22°
61	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1,12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241	23°
12	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659	24°
37	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073	25°
	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	

Temperatur nach Celsius.

Millimeter.

II. Tabelle für die Absorption des Stickgases

in 60 CC. Entwickelungsflüssigkeit (50 CC. Bromlauge und 10 CC. H_2O) bei einem specif. Gew. der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 CC. 0,200 Grm. N entsprechen bei einer Entwickelung von 1 bis 100 CC. Gas.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Absorbirt	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53
Entwickelt	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
Absorbirt	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	0,98	1,01	1,03
Entwickelt	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60
Absorbirt	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53
Entwickelt	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80
Absorbirt	1,56	1,58	1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03
Entwickelt	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	2,23	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

gehend geschlossenem Hahn an *b* die Bromlauge mit der Erde unter mässigem Schütteln in Berührung zu bringen. Es genügt dies zur vollständigen Zersetzung des Ammoniaks. Nachdem das Zersetzungsgefäss wieder seine ursprüngliche Temperatur angenommen hat, misst man das entwickelte Stickgas. Da die Flüssigkeitsmenge in dem Zersetzungsgefässe eine nicht ganz geringe ist, darf man bei genaueren Versuchen das absorbirt bleibende Stickgas nicht vernachlässigen. Auf die Schwierigkeit, diesen Factor mit Genauigkeit zu bestimmen, hat jedoch Dietrich*) hingewiesen.

4. Nach A. Baumann**) erhält man bei Behandlung der Erde nach 3. unbrauchbare Resultate. Er unterwirft daher, wie dies schon Dietrich (a. a. O.) empfohlen hatte, nicht die Erde, sondern deren salzsauren Auszug der azotometrischen Prüfung. — Nach W. Knop***) rühren die von Anderen bei directer azotometrischer Prüfung der Ackererde erhaltenen falschen Resultate von dem Umstande her, dass man zu alkalireiche Bromlauge anwandte. Damit aus dieser Ursache entstehende Fehler vermieden werden, empfiehlt er in seiner oben citirten neuesten Abhandlung die Zersetzungsflüssigkeit dadurch herzustellen, dass man eine filtrirte Lösung von unterbromigsaurem Kalk (200 CC. Wasser, Kalkhydrat im Ueberschuss, 15 CC. Brom) einfach mit der der Erde zugesetzten Boraxlösung mischt oder höchstens derselben noch eine geringe Menge Natronhydrat zufügt†).

III. Stickstoff in organischen Verbindungen enthaltende Substanzen.

Der Stickstoff in organischen Verbindungen kann nach den Methoden bestimmt werden, welche in §. 183 bis §. 188 (Bd. II. S. 47 bis S. 72) beschrieben worden sind††). In der Regel wandte man hierzu bis vor kurzer Zeit fast ausschliesslich die Péligot'sche Modification des

*) Zeitschr. f. analyt. Chemie 5. 44.

**) Landwirthschaftl. Versuchsstationen 1886, S. 247.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 26, Heft 1.

†) Da die Abhandlungen von A. Baumann und von W. Knop erst während der Correctur dieses Abschnittes in meine Hände gelangten, so konnte ich nur ihren wesentlichsten Inhalt noch in den Text aufnehmen und muss somit Allen, welche sich mit Bestimmung des Ammoniaks in Bodenarten auf azotometrischem Wege beschäftigen wollen, das eingehende Studium beider Abhandlungen dringend empfehlen.

††) Seit Bearbeitung des §. 185 ist eine ganze Reihe von Arbeiten über die Dumas'sche Methode der Stickstoffbestimmung erschienen, welche in der Zeitschrift für analytische Chemie nachzusehen sind. Eine alle Einzelheiten der Methode besprechende Abhandlung hat Kreusler (Landwirthschaftl. Versuchsstationen 31. 207, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 438) geliefert, auch in derselben eine modificirte Art der Ausführung beschrieben, welche die zuverlässigsten Resultate gibt.

Varrentrapp-Will'schen Verfahrens (§. 187) an. Im Jahre 1883 veröffentlichte aber J. Kjeldahl eine auf ganz neuer Grundlage beruhende Methode der Stickstoffbestimmung, welche sich rasch grosse Anerkennung erworben hat, so dass es den Anschein hat, als würde das Varrentrapp-Will'sche Verfahren, wenigstens bei der Düngeranalyse, von dem Kjeldahl'schen allmählich verdrängt werden *).

Bevor ich zur Beschreibung der Kjeldahl'schen Methode übergehe, will ich das Bd. II. S. 72 in Betreff der fabrikmässigen Ausführung der Péligot'schen Modification des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens Gesagte noch in einigen Punkten ergänzen.

a. Modificirte Varrentrapp-Will'sche Methode.

§. 323.

1. Ebenso wie Thibault empfiehlt auch P. Wagner **) das Glühen mit Natronkalk im Wasserstoffstrome in einer an beiden Enden offenen schmiedeeisernen Röhre (Fig. 132). Dieselbe sei 95 Cm. lang, 17 Mm. weit und rage vorn 17 Cm., hinten 25 Cm. aus dem Verbrennungsofen. Sie liegt in einer Rinne von Eisenblech. Zum Verschlusse dienen Kautschukstopfen. In dem vorderen Theile der Röhre (etwa 15 Cm. von der Oeffnung entfernt) befindet sich eine 12 Cm. lange Schicht gekörnten, nicht zusammensinternden Natronkalkes, die vorn durch einen Asbestpfropfen, hinten durch ein Stück aufgerollten Eisendrahtnetzes zusammengehalten wird und für etwa 100 Verbrennungen ausreicht. Die Beschickung der Röhre geschieht in der Art, dass man die Substanz in einer Reibschale mit gepulvertem Natronkalk mischt und das Gemenge mit Hülfe einer Kupferblechkapsel *h* in eine 31 Cm. lange, hinten mit einem umgebogenen Blechstreifen versehene Eisenblechrinne *i* bringt. Um vorbeifallende Antheile zu sammeln, stellt man die Eisenblechrinne in eine $3^1/_2$ Cm. breite Kupferblechrinne *k*. Nachdem man den Inhalt der Eisenrinne mit dem zum Ausspülen der Reibschale etc. verwendeten Natronkalk überdeckt hat, schiebt man sie mittelst eines Drahtes *e* und sammt diesem in die Verbrennungsröhre, verschliesst diese mit dem Kautschukstopfen, legt die Vorlage an, leitet einen langsamen, während der ganzen Dauer der Verbrennung zu erhaltenden Wasserstoffstrom ***) durch den Apparat und erhitzt erst den vorgelegten Natronkalk zur Rothgluth, dann

*) Vergl. hierzu Märcker, bezw. Heffter, Hollrung und Morgen. (Chemikerzeit. 8. 432, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 553), — E. Schulze, bezw. Bosshardt (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 199), — Th. Pfeiffer und F. Lehmann (daselbst 24. 388).

**) Chemikerzeitung 8. 650, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23, 557.

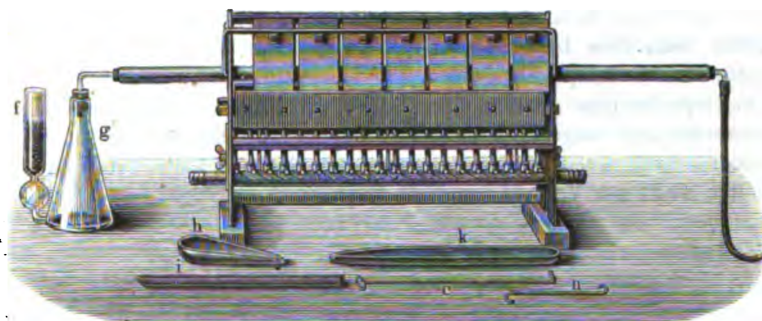
***) G. Loges (Chemikerzeit. 8. 1741, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 449) wendet statt des Wasserstoffstromes einen Leuchtgasstrom an, welcher dadurch von Ammoniak befreit ist, dass man ihn durch ein verticales Perlrohr streichen lässt, dessen Perlen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Schwefelsäure, 3 Thle. Wasser) befeuchtet sind.

allmählich von vorn nach hinten fortschreitend das Gemenge von Natronkalk und organischer Substanz. Die Beendigung des Verbrennungsprocesses erkennt man, wenn man den Wasserstoff zuführenden Kautschukschlauch schliesst und beobachtet, ob trotzdem die Säure in der Vorlage noch steigt oder ob sie das Niveau nicht mehr verändert. Ist dies nicht mehr der Fall, und entweichen somit auch keine Gasblasen mehr, so löscht man die Flammen, wechselt die Vorlage, zieht, sobald die Rothgluth vorüber, Draht und Rinne mittelst eines Drahtes mit Häkchen *n* heraus, schiebt eine neu beschickte Rinne in die noch heisse Röhre und schreitet zu einer weiteren Verbrennung.

Als Vorlage empfiehlt P. Wagner den Apparat *gf*.

Die Säure wird bei *f*, welches zum Theil mit Glaswolle gefüllt ist, eingegossen. Das austretende Wasserstoffgas muss somit die mit Säure

Fig. 132.



benetzte Glaswolle durchstreichen und gibt so die letzte Spur Ammoniak an die Säure ab. Die Rücktitrirung bewirkt P. Wagner in der Art, dass er in *g* etwas Rosolsäurelösung bringt, titrirte Natronlauge bis zur Rothfärbung zufügt, die Flüssigkeit dann in eine Porzellanschale, durch das Rohr *f* wieder in die Vorlage, von da wieder in die Porzellanschale bringt und fertig titrirt. Man spült dann mit der titrirten Flüssigkeit die Vorlage noch ein zweites und drittes Mal aus und fügt schliesslich, wenn nöthig, noch Natronlauge zu, bis die Endreaction nicht mehr verschwindet.

Sollte in Folge einer Färbung der Säure durch brenzliche Producte die Endreaction nicht scharf genug ausfallen, so fügt man der fertig titrirten Flüssigkeit einen Tropfen Säure zu, dampft auf dem Wasserbade zur Trockne und spült den Rückstand mit Hülfe von 10 CC. Wasser in das Azotometer, um den Stickstoff mit Hülfe desselben zu bestimmen (B. II. S. 715). P. Wagner hebt hervor, dass bei Anwendung des beschriebenen Verfahrens die vorgeschlagene Säure nur in sehr seltenen Fällen eine Färbung zeigt und dass die Methode auch bei solchen Substanzen zuverlässige Resultate gibt, bei welchen sich solche beim Ver-

brennen im Glasrohr ohne Anwendung eines Wasserstoffstromes schwieriger erhalten lassen, wie z. B. bei Blutmehl oder Ledermehl *).

2. Gelingt die zur Ausführung der Varrentrapp-Will'schen Methode der Stickstoffbestimmung erforderliche Zerkleinerung der organischen Substanzen nicht oder nur mit grossem Zeitaufwande, so behandelt man die abgewogene Substanz, z. B. Hornabfälle, Wolle oder dergleichen, mit concentrirter Schwefelsäure, wenn nöthig unter Erwärmen, bis man eine klare, dickliche Flüssigkeit erhält. Nach genügender Einwirkung stumpft man die überschüssige Schwefelsäure vorsichtig mit feingepulvertem kohlensaurem Kalk ab und mischt das erhaltene trockene Pulver dann mit Natronkalk (Grandeau**), Krauch***). — Grete†), der im Wesentlichen dieselbe Behandlung empfiehlt, stumpft die Schwefelsäure mit Natronkalk ab. — Ich mache darauf aufmerksam, dass bei Einwirkung der Schwefelsäure auf stickstoffhaltige organische Substanzen in der Wärme schwefelsaures Ammon entstehen kann (vergl. unten die Kjeldahl'sche Methode), weshalb man im betreffenden Falle darauf zu achten hat, dass beim Zusatz des Natronkalks kein Ammoniakverlust stattfindet. — Empfiehlt es sich zur Herstellung einer richtigen Durchschnittsprobe eine grössere Menge der zu untersuchenden Substanz zu verwenden, so wägt man das nach Behandlung mit Schwefelsäure und kohlensaurem Kalk erhaltene trockene Pulver und verwendet einen aliquoten Theil zur Verbrennung mit Natronkalk.

b. Methode von Kjeldahl††).

§. 324.

Das Kjeldahl'sche Verfahren beruht auf der früher nicht bekannten Thatsache, dass der in organischen Substanzen enthaltene Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird, wenn man die Substanz einige Zeit hindurch mit einer reichlichen Menge von Schwefelsäurehydrat bis auf eine dem Siedepunkte der Säure nahe liegende Temperatur erhitzt und die so erhaltene Lösung dann mit trockenem übermangansaurem Kali oxy-

---

*) Vergl. hierzu namentlich auch die die Wagner'schen Resultate im Allgemeinen bestätigenden Versuche von Kreusler (Landwirthschaftl. Versuchsstationen 31. 248, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 446). Ueber die Verbrennung mit Natronkalk sind ausserdem seit der Bearbeitung der §. 186 und 187 noch sehr zahlreiche Abhandlungen erschienen, welche in der Zeitschrift für analytische Chemie nachgesehen werden können.

**) Dessen Handbuch für agriculturchem. Analysen, deutsche Ausgabe S. 18.

***) Chemikerzeitung 5. 703.

†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 486.

††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 366. — Da die Methode nicht bloss zur Bestimmung des Stickstoffs in Düngern, sondern auch zur Bestimmung desselben in organischen Substanzen überhaupt von grösster Wichtigkeit ist und in dem Buche nicht früher besprochen werden konnte, so gebe ich dieselbe hier in voller Ausführlichkeit.

dirt. Nach Uebersättigung mit Natron- oder Kalilauge kann dann das entstandene Ammoniak abdestillirt und nach den bekannten Methoden bestimmt werden.

Was die Erklärung des interessanten Processes betrifft, so hat Dafert*) solche zuerst versucht und in folgenden Sätzen dargestellt:

1. Die Schwefelsäure entzieht den vorhandenen organischen Substanzen die Elemente des Wassers unter Bildung des letzteren.

2. Die durch Erhitzen der Schwefelsäure mit der ausgeschiedenen kohligen Masse entstehende schweflige Säure wirkt reducirend auf die stickstoffhaltige Substanz.

3. Aus eventuell gebildeten resistenten stickstoffhaltigen Spaltungsproducten werden durch die heftige Oxydation mit übermangansaurem Kali Ammoniakverbindungen abgespalten.

Die unter 2. angeführte Reaction ist die allgemeine und hauptsächliche, die unter 3. besprochene nur als unter Umständen vervollständigende zu betrachten.

Nach von Asbóth**) tritt bei Einwirkung der Schwefelsäure auf Wasserstoff enthaltende organische Substanzen auch Wasserstoff auf, welcher die Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak bewirkt. Er begründet diese Ansicht durch die Erfahrung, dass man den Stickstoff nur dann vollständig als Ammoniak erhält, wenn an Wasserstoff enthaltenden Substanzen kein Mangel ist.

Die Kjeldahl'sche Methode ist sehr bald nach ihrer Veröffentlichung vielfach geprüft worden und hat sich, wie ich oben schon erwähnt habe, wegen der Leichtigkeit und Raschheit ihrer Ausführung, wegen ihrer vielseitigen Anwendbarkeit, wegen der Zuverlässigkeit ihrer Resultate, wie auch im Hinblick auf den geringen Kostenaufwand, welchen sie erfordert, allseitige Anerkennung erworben und zwar sowohl in ihrer ursprünglichen Gestalt wie in mannigfachen Modificationen. Sie zerfällt, wie sich aus dem Gesagten ergibt, in zwei Operationen, nämlich a) in die Zerstörung der organischen Substanz und Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak und b) in die Bestimmung des Ammoniaks in der nach a) erhaltenen Lösung.

Ich beschreibe im Folgenden erst die Methode in ihrer ursprünglichen Gestalt und bespreche dann die in Vorschlag und Anwendung gekommenen Modificationen derselben.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 455.

**) Chem. Centralbl. 1886. 165, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 575.

α. Ursprüngliche Ausführung der Kjeldahl'schen Methode.

§. 325.

Man wägt die Substanz, und zwar bei Körpern von 1 bis 2 Proc. Stickstoffgehalt etwa 0,7 Grm., bei solchen mit etwa 5 Proc. 0,25 Grm. ab *). Die Substanz braucht nur so weit zerkleinert zu werden, als es zur Erzielung richtiger Durchschnittsproben erforderlich ist. Das Abwägen kann in der zum Auflösen bestimmten kleinen Kochflasche vorgenommen werden. Dieselbe fasse etwa 100 CC. und bestehe aus gutem, widerstandsfähigem Glase; ihr Hals sei einigermaassen lang und eng. — Ist die Substanz flüssig, so verwendet man so viel, dass darin die geeignete Menge Trockensubstanz enthalten ist; verdunstet — wenn dabei kein Ammoniakverlust zu befürchten **) — das Lösungsmittel im Trockenschranke (oder auch auf dem Wasserbade unter Durchsaugen von von Ammoniak befreiter Luft). Man bringt nun 10 CC. reine concentrirte Schwefelsäure, welcher man zweckmässig, um den über das Hydratwasser gehenden Wassergehalt derselben zu compensiren, etwas rauchende Schwefelsäure oder — was besonders zu empfehlen — etwas Phosphorsäureanhydrid zugesetzt hat***), hinzu und erhitzt die während der Haupteinwirkung schief zu stellende Kochflasche auf einem Drahtnetze über einer kleinen Flamme. Da im Laufe der Operation Schwefelsäuredämpfe und schweflige Säure reichlich entweichen, ist das Erhitzen unter einem guten Dunstabzuge vorzunehmen. Der Inhalt der Kochflasche wird in der Regel anfangs schwarz und theerartig. Bei fortgesetztem Erhitzen bis nahe zum Siedepunkte der Säure, wobei von Zeit zu Zeit kleine Stösse in der Flüssigkeit stattfinden, tritt darauf eine lebhafte Reaction mit Gasentwickelung ein, während welcher die Substanz völlig gelöst wird. Hat die Gasentwickelung nachgelassen, so waschen die verdichteten Schwefelsäuredämpfe die Seiten der Kochflasche wieder rein und führen die aufgespritzten kohligen Partikel in die Flüssigkeit zurück. Nach etwa zwei Stunden lang fortgesetztem Erhitzen erscheint die Lösung klar und hell-

*) Bei noch stickstoffreicheren empfiehlt Kjeldahl nicht noch kleinere Mengen zu nehmen, sondern die vierfache Menge der an und für sich geeigneten, die zu erhaltende saure Lösung auf 100 CC. zu verdünnen und 25 CC. zur Bestimmung des Ammoniaks darin zu verwenden.

**) Harn darf nicht verdampft werden, Pflüger und Bohland (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 636).

***) Die Schwefelsäure, bezw. das Säuregemisch muss frei von Ammoniak sein und gegen Zutreten von Ammoniak sorgfältig geschützt werden. Der Sicherheit wegen behandelt man 0,5 Grm. reinen Zucker mit 10 CC. Säure, genau wie im Texte angegeben, oxydirt mit übermangansaurem Kali und destillirt dann mit Natron- oder Kalilauge. Erhält man hierbei etwas Ammoniak, so muss dessen Menge bei der Bestimmung in Abzug gebracht werden (siehe unten bei Berechnung der Analyse).

braun. So weit braucht man aber die Einwirkung bei vielen Substanzen, z. B. bei Eiweissstoffen und deren Derivaten, nicht zu treiben; bei solchen ist der Zweck schon nach ein bis zwei Stunden erreicht, auch wenn das Gemisch noch schwarz ist. Bei Substanzen jedoch, welche der Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak grösseren Widerstand entgegensetzen, ist es am richtigsten, bis zur eintretenden Erbleichung zu erhitzen, was am leichtesten unter Mitverwendung von Phosphorsäureanhydrid gelingt.

Durch die Behandlung mit Schwefelsäure oder ihrem Gemisch mit Phosphorsäureanhydrid wird gewöhnlich schon der grössere Theil des Stickstoffs, bei manchen Stoffen schon die ganze Menge desselben, in Ammoniak übergeführt, z. B. bei Harnsäure, den Gluten-Proteïnstoffen u. a. m.; bei anderen Eiweissstoffen aber und den meisten Verbindungen, welche der Reihe der fetten Körper angehören, werden dadurch nur 90 bis 95 Proc. und bei manchen Alkaloiden (Chinin, Morphium) nur 25 bis 40 Proc. des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt.

Nach beendigter Einwirkung der Säure entfernt man die Lampe und bringt gepulvertes übermangansaures Kali in kleinen Portionen, welche rasch nach einander zugesetzt werden können, am besten in Form eines continuirlichen Staubregens*) in die Flüssigkeit. — Die Reaction ist sehr heftig, von Entwickelung grünlicher Dämpfe und starken Verpuffungen begleitet; häufig sieht man auch kleine Flammen hervorblitzen. Ammoniakverlust findet bei der Operation nicht statt.

Die anfangs gewöhnlich dunkle Flüssigkeit wird bei Einwirkung des übermangansauren Kalis schnell heller, darauf farblos und nun bei weiterem Zusatz dunkelgrün oder, wenn Phosphorsäureanhydrid mit verwandt war, durch Bildung von Manganoxydsalz blaugrün. Bei Eintritt dieser Färbungen ist die Oxydation beendigt und man lässt jetzt abkühlen.

Die abgekühlte saure Lösung wird in der Art mit Wasser verdünnt, dass man sie in das Wasser enthaltende Destillationsgefäss giesst und mit Wasser gut nachspült. Beim Wasserzusatz geht die grüne Farbe der Flüssigkeit in Braun über. Der Destillationskolben fasse etwa 750 CC. Man verbindet seine schräg aufwärts gerichtete Abzugsröhre mit einem Kühlapparate. Kjeldahl wählt einen mit Spiralkühlröhre, dessen Ausgangsröhre unten zum Absorptionsapparate führt. Als solcher dient ein 250 CC. fassender Erlenmeyer'scher Kolben mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen. Durch die eine Oeffnung geht der untere gerade Theil der Kühlröhre bis gegen die Mitte der Flasche, ohne in die Säure einzutauchen, durch die zweite Oeffnung eine einmal gebogene, frei in die Luft führende Glasröhre.

---

*) Kjeldahl empfiehlt zur Herstellung desselben eine weite Glasröhre mit engem Ansatz, z. B. das obere abgesprengte Ende einer Kühlröhre, in deren Bauch unten ein kleines, genügend feines Drahtnetz angebracht ist, durch welches bei sanftem Anklopfen das in das weite Rohr eingefüllte, trockene, ziemlich fein gepulverte übermangansaure Kali fällt.

In die Absorptionsflasche bringt man 30 CC. $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure, nimmt dann den Stopfen der Kochflasche ab, wirft, um das Stossen beim Kochen zu vermeiden, einige kleine Zinkspäne in die Flüssigkeit, lässt dann sofort 40 CC. Natronlauge von 1,3 spec. Gew. einfliessen, verschliesst ohne Verzug wieder und erhitzt die hierdurch alkalisch gewordene Flüssigkeit, bis alles Ammoniak übergegangen ist, was in der Regel der Fall, wenn man etwa die Hälfte der Flüssigkeit abdestillirt hat.

In dem Inhalte der Vorlage kann nun das Ammoniak nach beliebiger Methode bestimmt werden. Kjeldahl gibt einer weniger in Gebrauch gekommenen, älteren maassanalytischen Methode den Vorzug, welche darauf beruht, dass ein Gemisch von jodsaurem Kali mit Jodkalium bei Zusatz einer Säure eine der Säuremenge äquivalente Jodmenge ausscheidet, welche dann mittelst unterschwefligsauren Natrons titrirt wird. Man löst zur Ausführung der Methode einige Jodkaliumkrystalle in der in dem Absorptionsgefässe enthaltenen noch sauren Flüssigkeit, fügt gut bereiteten dünnen Stärkekleister in nicht zu geringer Menge, dann einige Tropfen einer 4 Proc. jodsaures Kali enthaltenden Lösung hinzu und endlich titrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron (welche der $^1/_{20}$ Normalsäure etwa gleichwerthig ist) bis zur Entfärbung. Da eine so verdünnte Lösung von unterschwefligsaurem Natron nur geringe Haltbarkeit besitzt, so muss deren Titer bei jeder Versuchsreihe neu festgestellt werden, was nach §. 146 mittelst Jods oder nach der oben beschriebenen Methode mit Hülfe titrirter Säure geschehen kann.

Als Controlversuch behandelt, wie oben schon erwähnt, Kjeldahl 0,5 Grm. reinen Zucker ganz in vorgeschriebener Weise, unter Verwendung gleicher Mengen von Säure und den anderen Reagentien, um Fehler, welche durch einen Stickstoffgehalt derselben veranlasst werden können, zu eliminiren. Gebrauchte man zu 30 CC. $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure an und für sich 30 CC. Lösung von unterschwefligsaurem Natron, bei dem Controlversuche aber nur 29,8 CC., so müsste also diese Zahl bei Berechnung der Analysen benutzt werden.

Die Berechnung der Analyse ist sehr einfach. Es wird die Anzahl der der neutralisirten Säure entsprechenden Cubikcentimeter $^1/_{20}$ Normallösung unterschwefligsauren Natrons mit 7,02 (dem halben Aequivalent des Stickstoffs) multiplicirt. Die so erhaltene Zahl gibt, mit der angewandten Substanz (in Centigrammen ausgedrückt) dividirt, den Procentgehalt an Stickstoff. Als Beispiel gibt Kjeldahl eine Stickstoffbestimmung in Gerste.

0,645 Grm. Gerste wurden nach Vorschrift behandelt. Vorgeschlagen 30 CC. $^1/_{20}$ Normalschwefelsäure. Gefundenes Verhältniss dieser zur $^1/_{20}$ Normallösung von unterschwefligsaurem Natron beim Controlversuche 30 : 29,8. — Zurücktitrirt 14,5 CC. Lösung von unterschwefligsaurem Natron:

$$29{,}8 - 14{,}5 = 15{,}3; \quad \frac{15{,}3 \cdot 7{,}02}{64{,}5} = 1{,}66 \text{ Proc. N.}$$

β. Modificationen der Kjeldahl'schen Methode.

§. 326.

Wie man aus dem in §. 325 Mitgetheilten ersieht, ist die Kjeldahl'sche Methode als eine mit grösster Sorgfalt durchgearbeitete ins Leben getreten; auch lassen die von Kjeldahl mitgetheilten Beleganalysen in Betreff ihrer Genauigkeit kaum etwas zu wünschen übrig. Nichtsdestoweniger haben fast alle Chemiker, welche sich mit ihrer Prüfung und Anwendung beschäftigt haben, und deren Zahl ist, wie aus den in der Anmerkung gegebenen Citaten *) zu ersehen, bereits eine grosse, Modificationen derselben angewandt und empfohlen.

Von denselben sind viele nur kleine Abänderungen des Kjeldahl'schen Verfahrens, die Wilfarth'sche Modification aber ist von principieller Bedeutung und in Bezug auf Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten auch die von v. Asbóth und von Jodlbauer.

Ich bespreche erst die kleineren Modificationen, dann das Wilfarth'sche Verfahren und dessen Modificationen von v. Asbóth und von Jodlbauer.

Da fast alle in der Anmerkung unten genannten Chemiker, ohne sich über die von Kjeldahl angewandte, auf Jodausscheidung beruhende Methode auszusprechen, die Titrirung des Säureüberschusses bei der Ammoniakbestimmung nach gewöhnlicher acidimetrischer Methode, mittelst Barytwassers oder Natronlauge unter Anwendung von Lackmus oder eines anderen Indicators, vornehmen, so verwenden sie grössere Substanzmengen, 1 bis 1,5 Grm., grössere Kolben oder Kochflaschen zum Erhitzen (von 150 bis 250 CC. Inhalt) und nicht 10 CC., sondern 20 CC. Säuregemisch. — In Betreff des letzteren verwerfen Manche die Mitverwendung der oft Salpetersäure enthaltenden rauchenden Schwefelsäure und nehmen als Säuregemisch eine Auflösung von 200 Grm. Phos-

*) Hеffter, Hollrung und Morgen (Chemikerzeit. 8. 432, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 553), — Petri und Th. Lehmann (Zeitschr. f. physiolog. Chem. 8. 200, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 596), — E. Bosshard (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 199), — E. Pflüger und K. Bohland (Archiv f. d. gesammte Physiolog. 35. 454 und 36. 102, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 299 und 635), — Th. Pfeiffer und F. Lehmann (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 388), — Kreusler (daselbst 24. 393 und 453, — landwirtschaftl. Versuchsstationen 31. 269), — C. Arnold (Archiv der Pharm. [3 R.] 23. 177, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 454, — ferner chem. Centralbl. 1886. 337), — F. W. Dafert (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 454), — H. Wilfarth (Chem. Centralbl. [3 F.] 16. 17 und 113, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 455), — Balcke (Wochenschr. f. Brauerei I. Nr. 11), — P. Kulisch (Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 149), — Rindell und Hannin (daselbst 25. 155), — Czeczetka (Monatshefte f. Chem. 6. 63, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 252), — A. v. Asbóth (Chem. Centralbl. 1886. 161), — Ulsch (daselbst 375), — M. Jodlbauer (daselbst 433), — Brunnemann und Seyfert (Chemikerzeit. 8. 1820), — R. Warington (Chem. News 52. 162, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 427).

phorsäureanhydrid in 1 Liter reiner concentrirter Schwefelsäure, während Andere ein Gemisch gleicher Volumina concentrirter und rauchender Schwefelsäure, wieder Andere dieses Gemisch oder ein solches von 4 Vol. concentrirter und 1 Vol. rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von 100 Grm. Phosphorsäureanhydrid auf 1 Liter Gemisch vorziehen. Brunnemann und Seyfert mischen die Substanz mit 2 Grm. Phosphorsäureanhydrid, erhitzen dann erst mit 5 CC. eines Gemisches aus 4 Vol. concentrirter und 1 Vol. rauchender Schwefelsäure, bis die lebhafte Gasentwickelung nachgelassen hat, und setzen nun — nach Zufügen weiterer 15 CC. des Säuregemisches — das Erhitzen fort.

Andere Abänderungen beziehen sich auf Art, Stärke und Dauer des Erhitzens. Darin aber kommen Alle überein, dass man am sichersten geht, wenn man die Einwirkung fortsetzt, bis die Lösung die Farbe des Rheinweines angenommen hat, oder aber röthlich oder farblos erscheint. Für Erhitzung vieler Kolben zugleich haben Heffter, Hollrung und Morgen, wie auch Kreusler, besondere Oefen angegeben. Kreusler setzt auf die Kolben spindelförmige, oben und unten offene Glasgefässchen, um das Entweichen von Säuredämpfen zu verringern, Ulsch gestielte Glaskugeln.

Zur Oxydation verwendet Czeczetka statt gepulverten übermangansauren Kalis eine Auflösung desselben in concentrirter Schwefelsäure.

Zu der Destillation ist auch bei Anwendung einer grösseren Substanzmenge und von 20 CC. Säuregemisch ein Destillirkolben von 500 bis 750 CC. Inhalt genügend. Die zur Destillation kommende Flüssigkeit betrage 200 bis 250 CC., wonach die zum Verdünnen zu benutzende Wassermenge zu bemessen. Man setzt die Lauge, und zwar am besten Kalilauge (bei deren Verwendung ein Stossen der siedenden Flüssigkeit weniger leicht eintritt als bei Natronlauge) zu der kalten, verdünnten Flüssigkeit am besten erst in der Menge, dass die Säure fast abgestumpft wird, kühlt wieder ab und fügt nun weitere Lauge in genügendem, aber nicht zu grossem Ueberschusse zu. Bei Anwendung von Zinkspänen ist ein grösserer Ueberschuss von Lauge besonders zu vermeiden, weil bei zu heftiger Wasserstoffentwickelung ein Uebergerissenwerden von Laugentröpfchen selbst durch Sicherheitsvorrichtungen, deren mehrere in Vorschlag gekommen sind, schwer vermieden werden kann. Enthält die Lauge Salpetersäure, so geht bei Anwendung von Zink der Stickstoff derselben in Ammoniak über. Um das Stossen zu verhindern, ist Einführung eines gelinden Wasserdampf- oder Luftstromes empfohlen worden. Selbstverständlich kann die Form der Destillationsapparate und Vorlagen mannigfach abgeändert werden. Zweckmässig ist es stets, wenn die vom Destillationsgefässe zum Kühlrohre führende Röhre im aufsteigenden Theile eine zum Theil mit Glasstückchen gefüllte Kugel hat. Recht geeignet zur Destillation ist auch der Bd. I. S. 224 beschriebene und in Fig. 78 dargestellte Apparat, ebenso — was die Vorlage betrifft — der Bd. II. S. 714 in Fig. 180 veranschaulichte.

Wendet man, wie dies die meisten der oben citirten Chemiker empfehlen, grössere Substanzmengen an, so muss stärkere Säure als die von Kjeldahl vorgeschlagene $^1/_{20}$-Normalsäure vorgeschlagen werden, und zwar je nach Umständen Normalsäure, Halbnormalsäure oder Zehntelnormalsäure.

Beim Titriren nach der von Kjeldahl empfohlenen, auf Jodausscheidung beruhenden Methode machen Pflüger und Bohland, welche dieselbe beibehalten haben und empfehlen, darauf aufmerksam, dass die letzten kleinen Mengen freier Säure, namentlich wenn es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, einige Zeit benöthigen, um das Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kali zu zersetzen. Zur völligen Zersetzung bedarf es etwa 24 Stunden; aber schon nach ein bis zwei Stunden beträgt der Fehler höchstens 0,1 bis 0,2 CC. Zehntellösung von unterschwefligsaurem Natron.

Beim Titriren des Säureüberschusses nach gewöhnlicher acidimetrischer Methode geben Manche dem Barytwasser gegenüber der Kali- oder Natronlauge den Vorzug. Als Indicatoren empfehlen sich namentlich das Schlösing'sche Lackmuspräparat*) (Bd. II. S. 681), ferner Methylorange und Phenacetolin (Thomson**).

Der Wilfarth'schen Modification liegt die Erfahrung zu Grunde, dass Zusatz von Metalloxyden die Einwirkung des Säuregemisches auf die organische Substanz beschleunigt; am geeignetsten erwiesen sich Kupferoxyd und vor Allem Quecksilberoxyd und zwar — weil auf trockenem Wege dargestelltes Quecksilberoxyd leicht Salpetersäure enthält — auf nassem Wege bereitetes. Die Wilfarth'sche Modification, welche sich in jeder Beziehung bewährt hat, wird ausgeführt wie folgt:

Man erhitzt etwa 1 Grm. der stickstoffhaltigen Substanz (bei stickstoffarmen kann man auch 2 bis 3 Grm. nehmen) mit 20 CC. eines Säuregemisches, welches aus $^3/_5$ Vol. reiner concentrirter Schwefelsäure und $^2/_5$ Vol. rauchender Schwefelsäure besteht, unter Zusatz von etwa 0,7 Grm. auf nassem Wege bereitetem Quecksilberoxyd (oder der entsprechenden Menge schwefelsaurem Quecksilberoxyd oder metallischem Quecksilber) in einem aus gutem Kaliglas bestehenden Kolben auf einem Drahtnetze über freier Flamme und zwar erst ganz gelinde, dann etwas stärker, zuletzt bis zum gelinden Sieden. Setzt man das Erhitzen fort, bis die Flüssigkeit ganz farblos geworden, so ist Oxydation mit übermangansaurem Kali unnöthig; will man Zeit ersparen, so erhitzt man nur, bis die Flüssigkeit die Farbe hellen Rheinweines angenommen hat, und oxydirt dann mit übermangansaurem Kali. Nachdem man, so wie oben angegeben, verdünnt und mit Kalilauge alkalisch gemacht hat, setzt man eine dem zugesetzten Quecksilber mehr als entsprechende Menge Schwefelkaliumlösung (40 Grm. *Kalium sulfuratum* im Liter enthaltend) zu, wo-

*) Vergl. Rindell und Hannin, Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 155.
**) Daselbst 24. 225.

durch das Quecksilber als Sulfid ausgefällt wird. Um die Menge der Schwefelkaliumlösung einigermaassen bemessen zu können, löst man 0,5 Grm. Quecksilberoxyd in verdünnter Schwefelsäure und prüft, wie viel der Schwefelkaliumlösung man zur Ausfällung desselben gebraucht. Es empfiehlt sich, einen reichlichen Ueberschuss der Schwefelkaliumlösung zuzusetzen, damit man von der völligen Zersetzung der Quecksilberammoniumverbindungen überzeugt sein kann. Erst wenn man doppelt oder dreimal so viel nimmt als nöthig, tritt Schwefelwasserstoffgeruch auf, ohne dass dieser jedoch die Richtigkeit des Resultates beeinträchtigt. Ein Stossen der Quecksilbersulfid in Suspension enthaltenden Flüssigkeit findet, wenigstens bei Verwendung von Kalilauge, nicht statt, eventuell kann natürlich auch etwas Zink zugesetzt werden.

Auch die Wilfarth'sche Methode ist schon wieder modificirt worden, so empfiehlt Kulisch als Säure ein Gemisch gleicher Volumina concentrirter und rauchender Schwefelsäure, welches im Liter 100 Grm. Phosphorsäureanhydrid enthält; auch erhielt er bei den von ihm untersuchten Substanzen (Weinhefe, Mostextract) nur dann ganz richtige Resultate, wenn die Erhitzung fortgesetzt wurde, bis die Flüssigkeit farblos war, und wenn man dann doch noch mit übermangansaurem Kali oxydirte. Als metallischen Zusatz empfiehlt Kulisch eine geringe Menge metallisches Quecksilber, — Arnold 0,5 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd und 1 Grm. metallisches Quecksilber und Ulsch 0,05 Grm. Kupferoxyd und fünf Tropfen (aber nicht mehr) einer Platinchloridlösung, welche 0,04 Grm. Platin in 1 CC. enthält.

Ist der Stickstoff in Form von Salpetersäure vorhanden, so liefert weder die ursprüngliche Kjeldahl'sche Methode, noch die Wilfarth'sche Modification derselben brauchbare Resultate. Man kann aber zum Ziel gelangen, wenn man bestimmte Zusätze macht. Nach v. Asbóth (a. a. O.) wird der Zweck durch Zusatz von Benzoësäure ziemlich gut erreicht. Er empfiehlt auf 0,5 Grm. Salpeter 1,75 Grm. Benzoësäure zu verwenden und zum Schluss die schwer zersetzbare Benzoësäure durch übermangansaures Kali unter nachträglichem weiteren Erhitzen zu zerstören. — Ist der Stickstoff als Oxyd oder in der Cyangruppe vorhanden, so setzt v. Asbóth 1 Grm. Zucker zu. — Als metallischen Zusatz verwendet derselbe 0,5 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd. Die Destillation bewirkt er unter Zusatz einer Seignettesalz enthaltenden Natronlauge (350 Grm. Seignettesalz und 300 Grm. Natronhydrat in 1 Liter Wasser gelöst), um das Kupferoxyd und Manganoxydul in Lösung zu erhalten.

Nach Jodlbauer (a. a. O.) erhält man bei Nitraten durch Zusatz von Benzoësäure nicht mit Sicherheit genügend genaue Resultate, ganz befriedigende aber dann, wenn man 0,2 bis 0,5 Grm. salpetersaures Kali (oder die entsprechende Menge eines anderen Nitrates) mit 20 CC. concentrirter Schwefelsäure und 2,5 CC. Phenolschwefelsäure (erhalten durch Auflösen von 50 Grm. Phenol in concentrirter Schwefelsäure zu 100 CC.

Lösung) unter Zusatz von 2 bis 3 Grm. Zinkstaub und 5 Tropfen einer Platinchloridlösung behandelt, welche 0,04 Grm. Platin in 1 CC. enthält. Nach etwa vierstündiger Erhitzung ist die Flüssigkeit farblos und für die Weiterbehandlung und Destillation geeignet. Bei Anwendung eines Gemisches von Schwefelsäure und Phosphorsäureanhydrid genügt schon zweistündige Erhitzung, doch werden dann die Zersetzungskölbchen stark angegriffen und nach kurzer Zeit unbrauchbar.

F. Analyse der Dünger, welche zwei oder mehr düngende Substanzen enthalten.

Um für alle Fälle Anhaltspunkte zur Wahl geeigneter Untersuchungsmethoden zu bieten, gebe ich hier zunächst ein allgemeines Verfahren, welches für Stalldünger, wie überhaupt für fast alle Düngerarten anwendbar ist, und gehe dann zu den Methoden über, welche bei den Handelsdüngern im Besonderen in Betracht kommen.

I. Allgemeines Verfahren.

§. 327.

Der Dünger wird durch Zerhacken und Zerreiben gleichmässig gemischt, dann die zu den verschiedenen Bestimmungen dienenden Portionen hinter einander abgewogen *).

1. Bestimmung des Wassers.

Trockene 10 Grm. bei 110° C. und bestimme die Gewichtsabnahme (§. 29). (Wohl nur in seltenen Fällen wird es nöthig sein, für das mit dem Wasser entweichende kohlensaure Ammon eine Correction anzubringen.**)

2. Fixe Bestandtheile im Ganzen.

Man äschert einen gewogenen Theil des in 1. erhaltenen Rückstandes in einer Platinschale oder einem grossen schief gelegten Platintiegel bei gelinder Hitze ein (Bd. II. S. 638 und 639), befeuchtet die Asche mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon, lässt eintrocknen, glüht gelinde und wägt.

*) Genaue Anleitung zur Herstellung richtiger Durchschnittsproben von Stalldünger findet sich in E. Wolff's Anleitung zur chem. Untersuch. landwirthschaftl. wichtiger Stoffe (Berlin, bei Wiegandt, Hempel und Parey), 3. Aufl. S. 115.

**) Soll dies geschehen, so verfährt man so, wie es bei der Wasserbestimmung in Guano (§. 331. 1.) angegeben werden wird.

3. In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.

Man digerirt 10 Grm. des frischen Düngers mit etwa 300 CC. Wasser, filtrirt durch ein gewogenes Filter (§. 50), wäscht den Rückstand aus, trocknet ihn bei 110° C. und wägt. Man erhält so die Gesammtmenge der in Wasser unlöslichen Bestandtheile und aus der Differenz — nach Abzug des in 1. ermittelten Wassers — die Summe der löslichen. — Man äschert jetzt den unlöslichen Rückstand ein, behandelt mit kohlensaurem Ammon wie in 2., wägt und erfährt so die im unlöslichen und aus der Differenz auch die im löslichen Theile befindlichen fixen Bestandtheile im Ganzen.

4. Fixe Bestandtheile im Einzelnen.

Man trocknet eine grössere Portion des Düngers und behandelt sie genau nach einer der bei der Darstellung und Analyse der Pflanzenaschen angegebenen Methoden.

5. Kohlenstoff im Ganzen.

Man unterwirft einen Theil des in 1. erhaltenen Rückstandes einer Elementaranalyse und wählt — da der Dünger Chlor- und Schwefelverbindungen enthalten kann — am besten die Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd (§. 176). Wegen des Stickstoffgehaltes ist auch das §. 183 und wegen des Gehaltes an anorganischen Substanzen das §. 191 Gesagte zu berücksichtigen. Enthält der getrocknete Dünger kohlensaure Salze, so ist in einer besonderen Portion die Kohlensäure zu bestimmen. Zieht man alsdann diese von der bei der Elementaranalyse erhaltenen ab, so bleibt die, welche aus dem Kohlenstoff organischer Substanzen entstanden ist. — Auch die Bd. II. S. 420 besprochene Methode — Oxydation der organischen Materien mit Chromsäure unter Zusatz von Schwefelsäure — lässt sich zuweilen, namentlich wenn keine Chlorverbindungen zugegen sind, mit gutem Erfolge anwenden*). Bei Anwesenheit kohlensaurer Salze lässt man die richtig verdünnte Schwefelsäure erst allein einwirken, bis alle Kohlensäure entwichen, bevor man die Chromsäure zufügt und den Entwickelungskolben mit dem Absorptionsapparate in Verbindung bringt.

6. Schwefelverbindungen.

Enthalten Düngerarten unoxydirten Schwefel (wie dies z. B. bei dem den Canälen der Städte entnommenen Inhalt gewöhnlich der Fall), so bestimmt man in einer Probe den Gesammtschwefel nach der bei der Bodenanalyse angegebenen Methode (§. 303. b); — eine zweite erhitzt

*) Vergl. jedoch hierzu Bd. II, S. 676. β.

man, nöthigenfalls wiederholt, mit verdünnter Salzsäure, filtrirt, bestimmt im Filtrat die Schwefelsäure, welche als solche zugegen ist, und findet den unoxydirt vorhandenen Schwefel aus der Differenz.

7. Stickstoff im Ganzen.

§. 328.

Enthält ein Dünger, wie es oft der Fall, den Stickstoff in Form von Salpetersäure, von Ammoniak und in organischen Verbindungen, so ist ohne jeden Zweifel die Dumas'sche Methode (§. 185) geeignet, die Gesammtmenge des Stickstoffs in einem Acte zu liefern. Die Kjeldahl'sche Methode (§. 324 bis 326) und das Varrentrapp-Will'sche Verfahren (§. 186 und 187) dagegen können, wenn irgend erhebliche Mengen Salpetersäure zugegen sind, in ihrer ursprünglichen Form nicht Verwendung finden, sondern müssen die unten zu besprechenden Modificationen erleiden.

a. Vorbereitende Behandlung.

Man benetzt, wenn der Dünger feucht und ungleichmässig ist und beim Trocknen Ammoniak abgibt, eine abgewogene Menge des Düngers (etwa 10 Grm.) mit einer verdünnten Oxalsäurelösung, so dass die Masse neutral oder ganz schwach sauer reagirt, trocknet bei etwa 50° C., wägt, mischt gleichmässig und verwendet Antheile der so erhaltenen Trockensubstanz zur Stickstoffbestimmung. — Hat ein Dünger ähnliche Beschaffenheit, gibt er aber beim Trocknen kein Ammoniak ab, so behandelt man ihn in gleicher Weise, aber ohne Zusatz von Oxalsäure. — Ist ein solcher trocken, gleichförmig und feinpulverig, so ist er natürlich ohne weitere Vorbereitung zur Untersuchung geeignet.

b. Ausführung.

α. Nach Dumas. Gegen diese §. 185 genau beschriebene Methode, auf deren Ausgestaltung ich auch Bd. II. S. 723 in der Anmerkung hingewiesen habe, kann nur eingewandt werden, dass dieselbe für Düngeruntersuchungen zu umständlich sei. Sie wird aber nie umgangen werden können, wenn es sich darum handelt, andere Methoden zu controliren. — Anstatt bei derselben den Stickstoff durch Kohlensäure in den Messcylinder zu treiben, wird in neuerer Zeit von vielen Seiten und mit bestem Erfolge die Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe angewandt. Vergl. hierzu die Arbeiten von Frankland und Armstrong*), — Gibbs**),

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 489.
**) Daselbst 11. 206.

— Pflüger *), — Johnsohn und Jenkins **), — Dabney jun. und von Herff ***).

β. Nach der Jodlbauer'schen Modification der Kjeldahl'schen Methode (Bd. II. S. 734). Dieselbe gibt, wie oben mitgetheilt, auch dann genaue Resultate, wenn der Stickstoff in Form von Salpetersäure vorhanden ist.

γ. Nach der Methode von Varrentrapp-Will und ihren Modificationen. Ist die Menge der salpetersauren Salze nur gering und die der organischen Materie hinlänglich gross, so genügt die Varrentrapp-Will'sche Methode in ihrer ursprünglichen Gestalt (§. 186) oder in der Péligot'schen Modification (§. 187) (vergl. Bd. II. S. 64). Ist aber die Quantität der Salpetersäure irgendwie grösser, so müssen auf durchgreifende Reduction derselben abzielende Modificationen der Methode angewandt werden. Solche sind wiederholt vorgeschlagen worden, und da ich früher noch nicht Gelegenheit hatte, dieselben zu besprechen, so will ich dies hier thun, obgleich die modificirten Methoden — weil die inzwischen bekannt gewordene modificirte Kjeldahl'sche Methode den Zweck leichter und besser erreichen lässt — nicht mehr die Bedeutung haben wie zur Zeit ihrer Ermittelung.

Die erste hier zu erwähnende Abänderung des Varrentrapp-Will'schen Verfahrens rührt von E. A. Grete †) her, welcher zur Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak ein Gemenge von Natronkalk mit xanthogensauren Salzen anwandte. — Später empfahl Ruffle ††) eine Mischung von 2 Aeq. Natronhydrat, 1 Aeq. Kalk und 1 Aeq. krystallisirtem unterschwefligsaurem Natron. Die zur Verbrennung dienende eiserne, hinten geschlossene Röhre beschickt er also: ganz hinten 5 Grm. der genannten Mischung, dann etwa 30 Grm. derselben, welche mit 1 bis 1,5 Grm. der Substanz zusammengerieben worden sind, nachdem man letztere erst für sich mit etwa 1 Grm. eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefelblumen und gepulverter Holzkohle gemischt hat. Nun folgt weiteres Natronkalkgemisch, dann etwa 18 Grm. reiner Natronkalk und schliesslich ein Asbestpfropfen, welcher so anzubringen ist, dass noch etwa 20 Cm. des Rohres leer bleiben. Die von Ruffle mitgetheilten Beleganalysen sind zufriedenstellend. Bei der Analyse künstlicher Dünger wird es zuweilen nöthig, die Substanz durch Abdampfen mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron mit diesem in möglichst innige Berührung zu bringen. — A. Guyard (H. Tamm) †††) schlug vor, die Substanz mit einem Gemenge von Natronkalk und getrocknetem essigsaurem Natron

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 296.

**) Daselbst 21. 274.

***) Daselbst 25. 425.

†) Ber. der Deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 11. 1557, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 106.

††) Journ. of the chem. soc. 1881. 87, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 412.

†††) Chem. News 45. 159, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 584.

zu glühen. A. Goldberg*) empfiehlt ein Gemenge von 100 Thln. Natronkalk, 100 Thln. Zinnsulfür und 20 Thln. Schwefel und erhielt damit bei Salpeter annähernde (um 0,3 bis 1,0 Proc. zu niedrige) Resultate.

Die meisten dieser Vorschläge wurden bald darauf von verschiedenen Seiten kritisch geprüft, und zwar mit sehr abweichenden Resultaten. Was zunächst das Verfahren von Ruffle betrifft, so erhielten Crispo**) wie auch Pellet***) und ebenso Dabney jun. und von Herff†) bei Anwendung desselben gute Resultate; Fassbender††) dagegen und ebenso Arnold†††), welche die Verbrennung in Glasröhren vornahmen und in Folge dessen entwässertes unterschwefligsaures Natron anwandten, gelangten zu viel weniger befriedigenden Resultaten. Shepherd§) erhielt bei Guanosorten mit kleinem Salpetergehalt annähernd genaue, bei Salpeter zu niedrige Werthe. J. König§§) theilte mit, dass die Methode bei natürlichem Peruguano, auch Nitrate enthaltendem, richtige, bei künstlichen Gemengen von Guano mit Salpeter aber zu niedrige Resultate liefere, auch Rube§§§) erhielt bei Düngemitteln, insbesondere Guano, gute Ergebnisse und schreibt die von Anderen erhaltenen ungünstigen Resultate dem Umstande zu, dass man nicht die ursprüngliche Ruffle'sche Methode, sondern Abänderungen derselben angewandt habe.

Auch P. Wagner†§) erhielt bei salpeterhaltigem Guano brauchbare Resultate und zwar nach dem folgenden etwas modificirten Verfahren, zu dem man nachstehende Mischungen gebraucht: I. 100 Gewthle. gepulverten Natronkalk gemengt mit 10 Gewthln. Oxalsäure, — II. 100 Grm. gebrannten Gyps vermengt mit 6 CC. concentrirter, reiner Schwefelsäure (in gut verschlossenem Glase zu verwahren), — III. 100 Gewthle. bei 100° C. getrocknetes unterschwefligsaures Natron, in einer erwärmten Reibschale innig gemengt mit 100 Gewthln. gepulvertem und scharf getrocknetem Natronkalk, 8 Gewthln. fein gepulverter Holzkohle und 8 Gewthln. Schwefelblumen (in einer Glasflasche mit engem Halse, welche mit einem Kautschukstopfen verschlossen wird, aufzubewahren). In die zur Ausführung bestimmte, am Ende rund zugeschmolzene, 40 Cm. lange, 8 Mm. weite Glasröhre bringt man zunächst eine 5 Cm. lange Schicht der Mischung I., darauf mischt man 1,5 Grm. eines aus gleichen Gewichtstheilen des zu prüfenden Guanos und Mischung II. bestehenden innigen Gemenges mit etwa 20 Grm. der Mischung III., bringt ohne Verzug in

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 244.
**) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 9. 162, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 434.
***) Rev. d. ind. chim. et agr. 6. 605, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 434.
†) American chem. Journ. 6. 234, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 425.
††) Repert. d. analyt. Chem. 2. 225, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 434.
†††) Arch. d. Pharm. [3. R.] 20. 92, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 435.
§) Chem. News 47. 75, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 435.
§§) Rep. der analyt. Chem. 3. 1, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 436.
§§§) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 43.
†§) Chemikerzeit. 8. 651, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 559.

das Glasrohr, füllt gekörnten Natronkalk nach und verschliesst mit Asbest. Durch blind ausgeführte Verbrennungen wird eine etwa erforderliche Correction ermittelt.

Die Methode von Grete lieferte J. König (a. a. O.) dieselben Resultate wie die Ruffle'sche, das Verfahren von Tamm dagegen fand keinen Vertheidiger; wohl aber versuchte C. Arnold*) und später auch Houzeau**) mit Erfolg die Methode von Ruffle und Tamm zu combiniren. — In seiner neuesten Publication empfiehlt C. Arnold***) 0,5 Grm. Substanz (oder bei mehr als 20 Proc. Stickstoff enthaltenden Substanzen nur 0,3 Grm.) mit einem Gemenge von 2 Thln. entwässertem unterschwefligsaurem Natron mit je 1 Thl. Natronkalk und ameisensaurem Natron (dem man bei Analyse von Nitraten der Schwermetalle etwas Zucker zusetzt) zu glühen. Die Glasröhre enthält hinten 5 Cm. des genannten Gemisches, dann die die Substanz enthaltende Mischung (12 bis 15 Cm.), davor eine 15 bis 20 Cm. lange Schicht des fein gepulverten Gemisches, dann 5 bis 10 Cm. Natronkalk. Die Hitze darf bei der Verbrennung nicht so gesteigert werden, dass die Masse sintert und sich ein grosser Canal bildet, muss aber doch zur völligen Verbrennung der Substanz genügen. Ist letzteres nicht der Fall und erscheint in Folge dessen die vorgelegte Säure dunkel oder trübe, so ist das Resultat nicht zuverlässig. Die von Arnold nach dieser Methode bei Analyse von Nitraten und Nitroverbindungen erhaltenen Resultate sind durchaus befriedigend.

Schliesslich mache ich darauf aufmerksam, dass sich der Gesammtstickstoff auch ergibt durch Addition des in Form von Salpetersäure vorhandenen Stickstoffs (siehe unten 8. β.) und der Summe des in Form von Ammoniak und organischen Materien enthaltenen Stickstoffs (siehe unten 8. γ. bb. oder cc.).

8. Stickstoff in seinen verschiedenen Verbindungsformen.

§. 329.

α. In Form von Ammonverbindungen.

Man bestimmt das Ammoniak am bequemsten durch Destillation einer abgewogenen Probe mit Wasser und gebrannter Magnesia (Bd. I. S. 224 a. und Bd. II. S. 713). Wären organische Materien zugegen, deren Stickstoffgehalt hierbei theilweise in Ammoniak übergeführt werden kann, so würde das auf Einwirkung von Kalkmilch in der Kälte beruhende Verfahren von Schlösing (Bd. I. S. 225. b. und Bd. II. S. 679) vorzuziehen sein. — Beabsichtigt man, das Ammon azotometrisch zu bestimmen, so bewirkt man dies am besten im salzsauren Auszuge des Düngers, vergl. §. 322 (azotometrische Bestimmung des Ammoniaks in Bodenarten).

*) Rep. der analyt. Chem. 2. 331, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 437.

**) Compt. rend. 100. 1445, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 424.

***) Rep. der analyt. Chem. 5. 41, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 451.

β. In Form von Salpetersäure.

Man extrahirt eine Probe des Düngers mit heissem Wasser vollständig, concentrirt die Lösung — wenn sie sauer reagirt, nach genauer Neutralisation — durch Abdampfen, bringt auf ein bestimmtes Volum und ermittelt in abgemessenen Theilen die Salpetersäure und somit auch den darin enthaltenen Stickstoff am bequemsten nach der von P. Wagner etwas modificirten Schlösing'schen Methode (Bd. II. S. 709).

Auch die nitrometrische Methode (Bd. II. S. 570) kann mit gutem Erfolg angewandt werden und wird von manchen Analytikern vorzugsweise empfohlen *). Man verdampft dann die abgemessene Menge der wässerigen, nöthigenfalls neutralisirten Lösung fast zur Trockne, fügt etwas Schwefelsäure zu, um etwa vorhandene kohlensaure Salze zu zersetzen, entfernt die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen, bringt die Flüssigkeit, welche nur 2 bis 3 CC. betragen soll, in das Nitrometer und spült den Trichter desselben zweimal mit concentrirter Schwefelsäure nach. Shepherd (a. a. O.) bringt die Flüssigkeit, welche sammt dem Waschwasser nicht über 5 CC. betragen darf, ohne Weiteres in das Nitrometer, lässt zu der kalten Flüssigkeit das doppelte Volumen concentrirte Schwefelsäure treten, mischt dieselbe mit der wässerigen Flüssigkeit durch sanftes Schütteln, lässt durch momentanes Oeffnen des Hahnes etwa entwickelte Kohlensäure austreten und schüttelt dann kräftig zur Entwickelung des Stickoxydgases.

Bei sauer reagirenden Düngern muss natürlich, wie bereits erwähnt, alles directe Abdampfen des Wasserauszuges vermieden werden, weil sonst ein Verlust an Salpetersäure stattfindet. Will man solche direct nitrometrisch untersuchen, so zieht man eine abgewogene nicht zu kleine Probe des Düngers mit warmem Wasser in der Weise aus, dass der Rückstand erschöpft, die Lösung aber möglichst concentrirt ist, bringt diese auf ein bestimmtes Volum und benutzt 5 CC. zur nitrometrischen Prüfung (Yardley a. a. O.).

γ. In Form von organischen Verbindungen.

aa. Man zieht von dem nach §. 328 ermittelten Gesammtstickstoff den Stickstoff der Ammonverbindungen (α) und den in Form von Salpetersäure vorhandenen (β) ab, und erhält so als Rest den Stickstoff der organischen Verbindungen.

bb. Man übergiesst — wenn der Dünger Nitrate enthält — nach O. Reitmair**) etwa 1 Grm. der fein gepulverten Probe in einem flachen Stanniolschälchen (von etwa 60 Mm. Durchmesser und 20 Mm.

*) Vergl. Shepherd (Chem. News 47. 76, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 270), — Yardley (Chem. News 47. 92, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 448).
**) Rep. der analyt. Chem. 5. 262. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 583.

Höhe) mit 3 CC. 50 procentiger Schwefelsäure*), rührt mit einem ganz kurzen Glasstäbchen um und erhitzt im Trockenschrank 3 bis 4 Stunden auf 60 bis 80° C., dann 1 Stunde auf 120 bis 130° C. Man hat nun im Schälchen eine feuchte Masse, aus welcher alle Salpetersäure (aber kein anderer Stickstoff) entfernt ist. In dieser kann nun die Summe des Stickstoffs nach der Methode von Kjeldahl oder nach der von Varrentrapp-Will bestimmt werden. Bei Anwendung jener bringt man das Schälchen sammt Inhalt in das Aufschliesskölbchen, beim Gebrauch dieser schüttet man in das Stanniolschälchen ein pulveriges Gemisch von Gyps und Marmor, rührt gut durch einander, entfernt die Masse aus dem Schälchen und mischt sie wie üblich mit Natronkalk. Das mit Natronkalk bestreute, zusammengebogene Stanniolschälchen und das Glasstäbchen bringt man ebenfalls in das Verbrennungsrohr.

Zieht man von dem auf eine oder die andere Weise in dem nach Austreibung der Salpetersäure erhaltenen Rückstande ermittelten Stickstoff den Ammoniakstickstoff (8. α) ab, so erhält man den in Form organischer Substanzen vorhandenen.

cc. Man erhitzt die abgewogene Substanz, wenn sie Nitrate enthält, mit einer entsprechenden Menge von schwefelsaurem Eisenoxydul und concentrirter Salzsäure, befreit sie auf diese Art vollständig von Salpetersäure, trocknet den Rückstand und bestimmt darin die Summe des in Form von Ammoniak und organischen Substanzen enthaltenen Stickstoffs nach Kjeldahl (R. Warington**). — Berechnung wie in γ. bb.

II. Analyse der Handelsdünger.

1. Knochenpräparate.

§. 330.

Die Knochen der Wirbelthiere enthalten in wasserfreiem Zustande etwa 70 Proc. anorganische und etwa 30 Proc. organische Substanzen. Jene bestehen aus basisch phosphorsaurem Kalk und geringen Mengen von kohlensaurem Kalk, Fluorcalcium und phosphorsaurer Magnesia, diese im Wesentlichen aus Knorpelsubstanz und Fett. Der Stickstoffgehalt der wasserfreien Knochen beträgt im Durchschnitt 4 bis 5 Proc., der Phosphorsäuregehalt 27 bis 30, der Fettgehalt etwa 10 Proc. — Beim Auskochen, wie beim Verwittern der Knochen an der Luft, vermindert sich der Gehalt an Stickstoff und an Fett, während der Gehalt

*) Die Anwendung concentrirter Schwefelsäure, wie solche Dreyfus (Bullet. de la société chim. de Paris 40. 267, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 246) benutzt, ist nicht zu empfehlen, weil dann bei der Anwesenheit organischer Substanzen ein Theil des Stickstoffs der Salpetersäure in Ammoniak übergeführt werden kann.

**) Chem. News 52. 162, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 427.

an Phosphorsäure zunimmt. Der Düngerwerth der Knochen ist abhängig von ihrem Zustande der Zerkleinerung und ihrem Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure. Der Gehalt an Fett ist eher nachtheilig als förderlich. Im Handel kommen folgende Knochenpräparate vor:

a. Knochenmehl.

Das Knochenmehl bringt man in drei Formen in den Handel, nämlich als rohes, als gedämpftes und als fermentirtes Knochenmehl. Bei dem rohen pflegt ein Gehalt von 2,5 bis 4,5 Proc. Stickstoff und von 18 bis 21 Proc. Phosphorsäure, bei dem gedämpften von 3 bis 4,5 Proc. Stickstoff und 20 bis 21 Proc. Phosphorsäure und bei dem fermentirten von 4 Proc. Stickstoff und 20 Proc. Phosphorsäure garantirt zu werden. Die Analyse umfasst gewöhnlich nur die Bestimmungen *α.*, *β.* und *γ.*, zuweilen auch *δ.*

α. Feuchtigkeit. Etwa 5 Grm. trocknet man bei 110° C. im leichten weithalsigen Gläschen (Bd. II. S. 692, Fig. 128) und bestimmt die Gewichtsabnahme.

β. Asche, Sand, Phosphorsäure. Man erhitzt etwa 5 Grm. anfangs gelinde, allmählich bei Luftzutritt stärker, bis die Asche weiss geworden, befeuchtet dieselbe mit kohlensaurem Ammon, trocknet, glüht gelinde und wägt die Asche. Man erhitzt dieselbe alsdann mit 15 bis 20 CC. Salpetersäure, welche man mit etwas Wasser verdünnt hat, längere Zeit zum gelinden Sieden, bis alles Lösliche gelöst ist, verdünnt, filtrirt in einen 500 CC. fassenden Messkolben, wäscht den unlöslich gebliebenen Rückstand aus, trocknet, glüht und wägt ihn und bringt ihn als Sand in Rechnung. Nachdem man den Inhalt des Messkolbens nach dem Erkalten bis zur Marke verdünnt und gemischt hat, bestimmt man in 50 CC., worin etwa 0,1 Grm. Phosphorsäure enthalten sind, die Phosphorsäure nach §. 309 oder auch nach §. 313. *ββ.* — Will man auch die in der Asche enthaltenen sonstigen Substanzen (Kalk, Magnesia, Eisenoxyd etc.) bestimmen, so behandelt man einen weiteren abgemessenen Theil der salpetersauren Lösung nach §. 287.

γ. Stickstoff. Da der Stickstoff im Knochenmehl nur in Form organischer Substanz zugegen ist, so genügt es, in etwa 1 Grm. den Stickstoff durch Verbrennen der Substanz mit Natronkalk (§. 187 und §. 323) oder nach Kjeldahl (§. 325 u. 326) zu bestimmen. Vorzulegen sind bei der einen wie bei der anderen Methode 20 CC. Halbnormal-Schwefelsäure.

δ. Da bei Beurtheilung des Düngerwerthes des Knochenmehles auch der Grad der Feinheit in Betracht kommt, so bestimmt man diesen, indem man 100 Grm. des Knochenmehles durch Anwendung von drei Sieben in vier Antheile von verschiedener Feinheit zerlegt. Stohmann*) hat dafür folgende Siebe I, II und III vorgeschlagen: Bei I

*) P. Wagner's Lehrbuch der Düngerfabrikation, Braunschweig bei Fr. Vieweg & Sohn. S. 187.

kommen auf einen Quadratmillimeter 11, bei II 5, bei III 2,5 Maschen. Was auf Sieb III zurückbleibt, ist Rest IV.

ε. Soll auch der Fettgehalt bestimmt werden, so erschöpft man den in α. erhaltenen Rückstand (eventuell nach weiterem Feinreiben) mit Schwefelkohlenstoff oder Aether in einem der hierzu geeigneten Extractionsapparate *), verdampft das Lösungsmittel in einem leichten Wägegläschen mit weitem Halse, erhitzt den Rückstand andauernd auf 100° C. und wägt das Fett.

ζ. Der Gehalt an Kohlensäure kann nach einer der in §. 139. II. angeführten Methoden bestimmt werden.

b. Knochenkohle.

Die Knochenkohle dient in sehr ausgedehntem Maasse zur Entfärbung und Entkalkung bei der Zuckerfabrikation. Frisch bereitet, ein Gemenge von Knochenerde mit 7,5 bis 10,5 Proc. Kohle darstellend, nimmt sie beim Gebrauch Kalk, Farbstoff, Schleim etc. auf, von denen sie bei dem Verfahren der Wiederbelebung durch Säuren, Gährung, Waschen und Glühen befreit wird. Ist sie endlich gänzlich ausgenutzt, so geht sie in die Düngerfabriken über und wird dort meist zur Darstellung von Superphosphat verwandt. Da durch die vielen Operationen die Knochenkohle wesentlich verändert und mannigfach verunreinigt wird, so kommt sie von sehr ungleichem Gehalte in den Handel, und ihr Werth kann nur durch eine Analyse festgestellt werden. — Ist dies ein Grund, welcher die Knochenkohle häufig den analytischen Laboratorien zuführt, so kommt hierzu noch ein anderer, welcher eine stete Prüfung der wiederzubelebenden Knochenkohle in den Zuckerfabriken erforderlich macht. Um nämlich bestimmen zu können wie viel Salzsäure beim Wiederbeleben der Kohle zu verwenden ist, muss man die Menge des nicht an Phosphorsäure gebundenen Kalks (der in der Regel als kohlensaurer Kalk vorhanden ist) in jedem einzelnen Falle bestimmen.

Ich gebe im Folgenden an, wie eine vollständige Analyse der Knochenkohle auszuführen ist, bemerke aber, dass zur Bestimmung ihres Düngerwerthes in der Regel die Ermittelung des Gehaltes an Phosphorsäure genügt.

1. Man trocknet etwa 5 Grm. bei 110° C. und bestimmt aus der Gewichtsabnahme den Gehalt an Feuchtigkeit.

2. Man löst etwa 5 Grm. in der Kochflasche *a* des Bd. II. S. 309 abgebildeten Apparates und bestimmt die Kohlensäure nach dem dort angegebenen Verfahren. Soll im Filtrate nur die Phosphorsäure nach der Molybdänmethode bestimmt werden, so wählt man als Lösungsmittel

---

*) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 179, — 14. 82, — 17. 174 und 320, — 18. 441, — 21. 98, — 22. 528, — 24. 48, — 25. 396, — Rep. der analyt. Chem. 1886, S. 390.

verdünnte Salpetersäure, im anderen Falle verdünnte Salzsäure. Um die Lösung alles Löslichen sicher zu erreichen, muss man die Säure bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur 15 bis 20 Minuten einwirken lassen.

3. Man filtrirt die in 2. erhaltene Lösung durch ein bei 100° C. getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Rückstand aus, trocknet ihn bei 110° C., wägt und erfährt so die Summe der Kohle, der etwa anwesenden unlöslichen organischen Stoffe und der in Salpetersäure oder Salzsäure unlöslichen mineralischen Verunreinigungen (Sand und Thon). Man glüht alsdann das getrocknete Filter bei Luftzutritt, erhält so Sand und Thon als Rückstand und findet die Menge der Kohle und der etwa vorhandenen unlöslichen organischen Materien aus der Differenz.

4. Das in 3. erhaltene Filtrat bringt man auf 500 CC. und bestimmt in 50 CC. die Phosphorsäure wie in §. 330. a. In weiteren Antheilen der Lösung können eventuell die anderen Bestandtheile (Eisen, Kalk, Magnesia, Alkalien, Schwefelsäure) nach §. 287 bestimmt werden.

5. Eine weitere abzuwägende Menge der Knochenkohle löst man in verdünnter Salpetersäure, verdünnt und bestimmt im Filtrate etwa vorhandenen Chlorwasserstoff.

6. Zur Bestimmung des Schwefelcalciums, welches meist in zu kleiner Menge vorhanden ist, um es zugleich mit der Kohlensäure genau bestimmen zu können (siehe 2.), erhitzt man am besten etwa 10 Grm. der Knochenkohle mit verdünnter Salzsäure im Wasserstoffstrome, leitet den Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasstrom durch Bromsalzsäure, bestimmt die entstandene Schwefelsäure und berechnet daraus das Schwefelcalcium, vergl. Bd. II. S. 428.

7. Zur Bestimmung des kohlensauren, beziehungsweise des kohlensauren und freien Kalkes wird in den Fabriken gewöhnlich das Bd. I. S. 452. g. α. beschriebene Scheibler'sche Verfahren angewandt. Die Knochenkohle wird zuvor getrocknet und möglichst fein zerrieben. Die Menge derselben ist so zu wählen, dass man eine nicht zu kleine Menge Kohlensäure erhält; etwa 3 Grm. der getrockneten Kohle können als richtige Quantität betrachtet werden. Scheibler hat seinem Apparat ein Normalgewicht zum Abwägen beigegeben und seinem Schriftchen *) die Rechnungen abkürzende Tabellen. — Enthält eine Knochenkohle Kalkhydrat, so befeuchtet man die abgewogene Probe in einem Porzellanschälchen mit 10 bis 20 Tropfen einer Auflösung von kohlensaurem Ammon, verdampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand etwas stärker (aber keineswegs zum Glühen) und bringt den Inhalt des Schälchens alsdann ohne Verlust in die Zersetzungsflasche.

*) Anleitung zum Gebrauch des Apparates zur Bestimmung der kohlensauren Kalkerde in der Knochenkohle etc. von C. Scheibler, als Manuscript gedruckt, 6. Auflage, Berlin 1874.

Die Resultate fallen bei aufmerksamem Arbeiten sehr übereinstimmend und richtig aus, und in kurzer Zeit lassen sich viele Prüfungen ausführen.

c. Knochenasche und

d. Aus Knochen dargestellter gefällter phosphorsaurer Kalk.

Dieselben verdanken ihren Werth lediglich ihrem Gehalte an Phosphorsäure, welcher nach §. 307 bis 310, oder auch nach §. 313. *ββ*, zu bestimmen ist.

e. Aus Knochenpräparaten dargestellte Superphosphate.

Sind solche aus Knochenkohle oder Knochenasche dargestellt, so kommt bei ihrer Werthbestimmung nur die Phosphorsäure in ihren verschiedenen Zuständen der Löslichkeit in Betracht, sind sie dagegen aus Knochenmehl bereitet, so ist ausserdem der Stickstoffgehalt zu bestimmen.

In Betreff der Bestimmung der Phosphorsäure siehe §. 311 bis 318, die Bestimmung des Stickstoffs wird wie beim Knochenmehl ausgeführt (§. 330. a. *γ*).

2. Guano (Peruguano).

§. 331.

a. Roher Guano.

Der Guano, die mehr oder weniger veränderten Excremente von Seevögeln, kommt auf den Inseln und an den Küsten, von denen er bezogen wird, in Folge der verschiedenen Einflüsse, denen er im Laufe der Zeit ausgesetzt gewesen ist, von höchst ungleichmässiger Beschaffenheit vor, so dass sein Werth, welcher im Wesentlichen durch seinen Gehalt an Stickstoff und Phosphorsäure bedingt ist, nur durch chemische Analyse festgestellt werden kann. Die guten Guanolager der Chinchas-Inseln, welche längere Zeit den Guanobedarf deckten und einen Guano lieferten, welcher im Durchschnitt 12 Proc. Stickstoff und 12,3 Proc. Phosphorsäure enthielt, sind fast vollständig abgebaut, und die jetzt im Abbau begriffenen Guanolager liefern eine an Stickstoff ärmere, an Phosphorsäure dagegen reichere Waare *).

Ich gebe im Folgenden zunächst Anleitung zur Analyse des Guanos, wie solche in der Regel genügt, und lasse alsdann auch die Methoden folgen, welche bei einer vollständigeren Analyse des Guanos anzuwenden sind.

---

*) Ueber das Vorkommen des Guanos in den verschiedenen Welttheilen vergl. E. Heiden, Lehrbuch der Düngerlehre, 2. Aufl. (Hannover, bei Phil. Cohen, 1884), Bd. II. Abth. 2. S. 349.

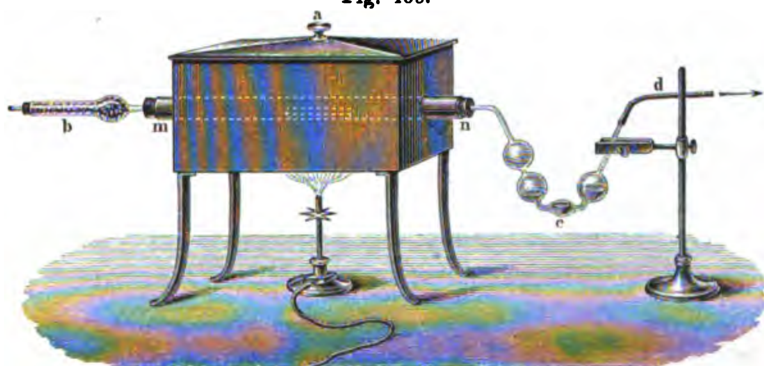
1. Bestimmung der Feuchtigkeit.

Da der Guano beim Erhitzen nicht allein Wasser abgibt, sondern auch Ammoniak verlieren kann, so ist, sobald ein solcher Ammoniakverlust zu befürchten, bei der Feuchtigkeitsermittelung das entweichende Ammoniak zu bestimmen.

Frühling und Schulz*) empfehlen hierzu folgenden Apparat.

Man wägt etwa 2 Grm. des Guanos in einem Porzellanschiffchen ab, schiebt dieses in die in einem Wasserbade liegende Glasröhre *mn*, legt das 10 CC. Halbnormal-Schwefelsäure enthaltende Kugelrohr *c* vor, etablirt bei *d* mittelst einer Wasserluftpumpe oder eines Aspirators einen langsamen Luftstrom, den man zunächst mit Hülfe der Röhre *b* trocknet und von Ammoniak befreit. Zu dem Zwecke füllt man die Röhre mit Bimssteinstückchen, welche mit concentrirter Schwefelsäure benetzt sind**). Nachdem man das Wasser des Wasserbades etwa eine Stunde lang im Sieden erhalten hat, ist das Trocknen beendigt. Der Gewichtsverlust des Schiffchens mit Guano gibt Feuchtigkeit sammt entwichenem Am-

Fig. 133.



moniak an, durch Titriren des Inhaltes von *c* mit Natronlauge oder Barytwasser erfährt man das Ammoniak und somit aus der Differenz die Feuchtigkeit.

2. Bestimmung des Stickstoffs.

Der Guano enthält den Stickstoff zum grössten Theil in Form von Ammonsalzen, zum kleineren in Form von Harnsäure und anderen organischen Verbindungen, zum kleinsten in Form von Salpetersäure, wenn solche überhaupt vorhanden. Man bestimmt den gesammten und event. auch den in den verschiedenen Verbindungsformen enthaltenen Stickstoff

*) Deren Anleitung zur Untersuchung der für die Zucker-Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien etc. Braunschweig, bei Fr. Vieweg & Sohn, 1876.

**) Vergl. hierzu die betreffende Anmerkung Bd. II. S. 755.

nach §. 328 und §. 329. Zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs genügt eine Menge von 0,5 bis 1 Grm. Substanz. In die Vorlage bringt man — bei Anwendung der Kjeldahl'schen oder der Varrentrapp-Will'schen Methode — zweckmässig 20 CC. Halbnormal-Schwefelsäure. Verbrennt man mit Natronkalk, so nimmt man die Mischung des Guanos mit demselben mittelst eines Drahtes im Verbrennungsrohre vor, weil beim Zusammenreiben des Guanos mit Natronkalk in einer Reibschale Ammoniak in bemerkbarer Menge entweicht, siehe Bd. II. S. 68.

3. Bestimmung der Phosphorsäure.

a. Gesammtphosphorsäure. Man erhitzt etwa 2,5 Grm. Guano mit dem zwei- bis vierfachen Gewichte eines Gemenges von 2 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natron und 1 Thl. Salpeter anfangs gelinde, allmählich stärker, bis der Tiegelinhalt weiss geworden ist. Nach dem Erkalten weicht man denselben mit Wasser unter Erwärmen auf, spült in ein Becherglas, fügt etwa 30 CC. Salpetersäure von 1,25 specif. Gew. zu, mit welcher auch etwa am Tiegel anhaftende Reste zu entfernen sind, erwärmt, bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdampft zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, nimmt den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser auf, filtrirt, bringt die Lösung auf 250 CC. und verwendet 50 CC. zur Phosphorsäurebestimmung nach §. 309 oder auch nach §. 313, *ββ*.

Anstatt des Gemenges von kohlensaurem Natron und Salpeter verwendet G. Gilbert*) ein Gemisch von 2 Thln. wasserfreiem kohlensaurem Natron und 1 Thl. chlorsaurem Kali. Wenn die Masse weiss geworden, erhitzt man den Tiegelinhalt noch eine Viertelstunde lang zu starker Rothgluth. Mit der erkalteten Schmelze verfährt man wie oben angegeben.

b. „In Wasser lösliche" oder „lösliche" Phosphorsäure im Sinne des §. 316. Soll die Phosphorsäure gesondert bestimmt werden, welche sich in Wasser oder einer freie Citronensäure enthaltenden Lösung von citronensaurem Ammon (§. 316) löst, so behandelt man 5 Grm. des Guanos mit den gedachten Lösungsmitteln nach Vorschrift des §. 312, beziehungsweise des §. 316, wäscht den ungelöst gebliebenen Rückstand aus, bestimmt darin die Phosphorsäure wie in a., aber unter Verwendung von 100 CC. der auf 250 CC. gebrachten Lösung, und findet somit die „in Wasser lösliche" oder die „lösliche" Phosphorsäure aus der Differenz.

4. Fixe Bestandtheile im Ganzen.

Man äschert etwa 5 Grm. des Guanos im schief gelegten Platin- oder Porzellantiegel ein und wägt die Asche.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 1.

Soll die Analyse eines Guanos eine vollständigere sein, so sind folgende weitere Bestimmungen auszuführen:

5. Fixe Bestandtheile im Einzelnen.

Dieselben werden nach den in den §. 287 und 289 angegebenen Methoden bestimmt.

6. Kohlenstoff im Ganzen.

Man bestimmt denselben nach §. 327. 5.

7. Kohlensäure.

Dieselbe ist nach einer der §. 139. II. angegebenen Methoden zu bestimmen. Die genauesten Resultate liefert das Bd. I. S. 449 beschriebene Verfahren. Echter Guano enthält nur wenig kohlensaure Salze. Zeigt daher ein Guano beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure starkes Aufbrausen, so kann man daraus auf eine absichtliche Verfälschung desselben mit kohlensaurem Kalk schliessen.

8. Harnsäure.

Wünscht man den Gehalt eines Harnsäure enthaltenden Guanos *) an Harnsäure zu erfahren, so digerirt man eine abgewogene, nicht zu geringe Menge desselben mit Wasser unter Zusatz von etwas Natronlauge einige Stunden in gelinder Wärme, filtrirt, wäscht aus, vereinigt das durch Abdampfen concentrirte Waschwasser mit dem Filtrate, säuert die Flüssigkeit mit Salzsäure an, lässt 48 Stunden bei möglichst niederer Temperatur stehen, sammelt die ausgeschiedene Harnsäure auf einem kleinen, bei 100° C. getrockneten und gewogenen Filter, wäscht dieselbe unter Verwendung von möglichst kleinen Mengen eiskalten Wassers aus, bis das letzte Waschwasser keine Salzsäurereaction mehr gibt, trocknet bei 100° C. und wägt.

9. Oxalsäure.

Die Oxalsäure kann man in oxalsaures Ammon enthaltendem Guano dadurch bestimmen, dass man 5 Grm. Guano mit 20 Grm. kohlensaurem Natron und etwa 200 CC. Wasser kocht, die ganze Flüssigkeit nach dem Erkalten durch Zusatz von Wasser auf 500 CC. bringt, mischt und durch ein trocknes Filter filtrirt. 50 oder 100 CC. säuert man dann mit Essigsäure an, filtrirt, wenn nöthig, und bestimmt die Oxalsäure nach §. 137. a.

---

*) Zur qualitativen Prüfung auf Harnsäure übergiesst man eine kleine Menge Guano mit etwas verdünnter Salpetersäure und verdampft vorsichtig zur Trockne. Ist Harnsäure zugegen, so bleibt ein gelber oder gelbrother Rückstand, der durch eine Spur Ammoniak schön purpurroth wird (Murexid-Reaction).

10. In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche Bestandtheile.

Man erwärmt 10 Grm. Guano mit etwa 200 CC. Wasser, filtrirt ungesäumt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit heissem Wasser aus, bis dasselbe nicht mehr gelblich gefärbt ist und — auf Platinblech verdampft — keinen merklichen Rückstand mehr lässt, trocknet den Rückstand und wägt ihn. Zieht man die Summe des Wassers und des unlöslichen Rückstandes vom Gewichte des Guanos ab, so bleibt die Summe der löslichen Bestandtheile, und äschert man den unlöslichen Theil ein, wägt die Asche und zieht sie von dem in 4 gefundenen Werth ab, so erfährt man die Summe der fixen löslichen Salze. Bei sehr guten Guanosorten beträgt der in Wasser unlösliche Rückstand 50 bis 55 Proc., bei den schlechteren Sorten dagegen 80 bis 90 Proc. Die braun gefärbte wässerige Lösung guten, echten Guanos entwickelt beim Verdunsten Ammoniak, riecht urinös und hinterlässt eine braune Salzmasse, welche der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Natron und Kali, Chlorammonium, oxalsaurem, harnsaurem und phosphorsaurem Ammon besteht *).

b. Aufgeschlossener Guano.

Der Stickstoffgehalt desselben wird wie im rohen Guano bestimmt, ebenso der Gehalt an Phosphorsäure im Ganzen. Den Gehalt an Feuchtigkeit und an Phosphorsäure in ihren verschiedenen Zuständen der Löslichkeit aber bestimmt man nach den bei Superphosphat beschriebenen Methoden (§. 311 bis 317 incl.).

---

*) Obgleich die Bestimmung der in Wasser löslichen und der in Wasser unlöslichen Bestandtheile zur Beurtheilung eines Guanos nicht ohne Wichtigkeit ist, so muss doch darauf aufmerksam gemacht werden, dass die in Wasser löslichen Bestandtheile nach Qualität und Quantität keineswegs etwas Bestimmtes, den Guano genau Charakterisirendes sind. v. Liebig (Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 13.) hat nämlich gezeigt, dass die Art der in Lösung gehenden Salze eine verschiedene ist, je nachdem man sogleich oder erst nach längerer Zeit abfiltrirt. Im ersten Falle enthält die Lösung viel oxalsaures und wenig phosphorsaures neben etwas schwefelsaurem Ammon, im zweiten findet man das oxalsaure Ammon mehr oder weniger vollständig ersetzt durch phosphorsaures Ammon, und dagegen die Oxalsäure an Kalk gebunden im Rückstande. Der Grund dieses interessanten Verhaltens ist der, dass phosphorsaurer Kalk, welcher in Berührung mit oxalsaurem Ammon und Wasser kaum eine Veränderung erleidet, sehr bald, unter Bildung von phosphorsaurem Ammon, in oxalsauren Kalk übergeht, wenn schwefelsaures Ammon (oder auch Chlorammonium) zugegen ist, welches den phosphorsauren Kalk etwas löslich macht. Der gelöste Antheil wird sofort durch Oxalsäure gefällt und das schwefelsaure Ammon hierdurch befähigt, aufs Neue auf den phosphorsauren Kalk zu wirken.

3. Fischguano, Granatguano, Hornmehl, Flechsenmehl, Fleischdüngemehl.

§. 332.

Die in der Ueberschrift genannten Düngemittel verdanken ihren Düngerwerth ihrem Gehalte an in organischen Verbindungen enthaltenem Stickstoff, wie auch — aber in zurücktretendem Grade — ihrem Gehalte an Phosphorsäure. Der Gehalt an Kali ist meist so gering, dass er nicht oder kaum in Betracht kommt. Als mittleren Gehalt*) kann man bei Fischguano 7 bis 9 Proc. Stickstoff und 10 bis 13,5 Proc. Phosphorsäure, — bei Granatguano 8 Proc. Stickstoff und 3 Proc. Phosphorsäure, — bei Hornmehl 10 Proc. Stickstoff und 5 bis 6 Proc. Phosphorsäure, — bei Flechsenmehl 9,7 Proc. Stickstoff und 6,3 Proc. Phosphorsäure annehmen. — Bei Fleischdüngemehl schwanken die Gehalte an Stickstoff und an Phosphorsäure in ziemlich weiten Grenzen.

Man bestimmt die Phosphorsäure wie den Stickstoff nach den bei Guano angeführten Methoden, und zwar den Stickstoff unter Anwendung von 0,7 bis 1,0 Grm. Substanz und unter Vorlage von 20 CC. Halbnormalschwefelsäure. Feuchtigkeit, Asche und Sand sind wie bei Knochenmehl zu bestimmen.

4. Düngermischungen.

§. 333.

Da die Landwirthe ein grosses Interesse daran haben, Dünger zu verwenden, bei denen die einzelnen Düngstoffe im Hinblick auf Menge und Beschaffenheit genau bekannt sind, so stellen die Düngerfabriken Düngermischungen der verschiedensten Art dar und garantiren Gehalt, Verbindungszustand und Löslichkeit der wesentlichen Bestandtheile, das heisst des Stickstoffs, der Phosphorsäure und des Kalis.

Diese Düngermischungen kann man eintheilen in neutral oder alkalisch reagirende und in solche von saurer Reaction.

Zu den ersteren gehören namentlich die durch Zumischen von schwefelsaurem Ammon, Chilisalpeter, Blutmehl etc. auf bestimmte Gehalte gebrachten Guanosorten, zu den letzteren die Mischungen von Superphosphaten mit schwefelsaurem Ammon, Chilisalpeter, Kalisalzen etc.

Jene werden nach den beim Guano (§. 331) oder, wenn dieselben Chilisalpeter enthalten, in Betreff des Stickstoffs nach den §§. 328 und 329 angegebenen Methoden analysirt.

---

*) Vergl. „Mittlere Zusammensetzung der Düngemittel“ von E. Wolff (Menzel und v. Lengerke's landwirthschaftlicher Kalender 1875).

Die Stickstoff und Kali enthaltenden Superphosphate analysirt man im Hinblick auf die Phosphorsäure im Ganzen und in ihren verschiedenen Zuständen der Löslichkeit, wie auf Feuchtigkeit nach §. 311 bis §. 318 incl., im Hinblick auf Stickstoff im Ganzen wie in seinen verschiedenen Verbindungsformen aber nach §. 328 und §. 329. Zur Bestimmung des Kalis verfährt man also:

Man erhitzt 20 Grm. der Substanz mit etwa 200 CC. Wasser zum Sieden, lässt absitzen, giesst in einen Literkolben ab, kocht den Rückstand nochmals mit etwa 200 CC. Wasser, spült das Ganze in den Literkolben, lässt erkalten, füllt bis zur Marke mit Wasser, schüttelt und filtrirt durch ein trockenes Filter. Von dem Filtrate verwendet man bei an Kalisalz reicheren Düngergemischen 50 CC., bei daran ärmeren 100 CC. zur Bestimmung des Kalis. Man erhitzt nach Zusatz von 100 bis 200 CC. Wasser zum Sieden, fügt vorsichtig und unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses Chlorbaryumlösung hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht, und filtrirt nach dem Absitzen. Im Filtrate bestimmt man alsdann die Alkalien und insbesondere das Kali nach §. 287. — Soll nur das Kali bestimmt werden, so bestimmt man das Gewicht der Chloralkalimetalle nur annähernd, um die Menge der zu verwendenden Platinchloridlösung beurtheilen zu können. — Käme es auf grösste Genauigkeit an, so müsste der abfiltrirte schwefelsaure Baryt gelinde geglüht und mit verdünnter Salzsäure ausgekocht werden. Das so erhaltene Filtrat wäre dann zur Trockne zu verdampfen, der Rückstand mit Wasser aufzunehmen und diese Flüssigkeit mit der Hauptlösung zu vereinigen.

VI. Analyse der atmosphärischen Luft.

Bei der Analyse der atmosphärischen Luft kommen gewöhnlich nur folgende Bestandtheile derselben in Betracht: Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Wasserdampf. Bestimmungen ihres höchst geringen Gehaltes an Ozon, an Ammoniak und anderen Gasen, von denen manche in unendlich kleinen Spuren wohl stets in derselben enthalten sind, kommen nur ausnahmsweise vor.

Es scheint mir nicht im Einklange mit der Tendenz des vorliegenden Werkes, alle die Methoden aufzunehmen, welche bei den umfassenden Arbeiten von Brunner, Dumas und Boussingault, Bunsen, Regnault und Reiset, Frankland und Ward, Morley, von Jolly, Kreusler, Hempel und Anderen benutzt worden sind, um das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der atmosphärischen Luft festzustellen. Ich würde denselben nichts hinzuzufügen haben, und es hat somit wenig Zweck, die sie enthaltenden Originalabhandlungen hier auszuziehen. — Eine Zusammenstellung aller dieser überhaupt zur Bestimmung des Sauerstoffs in atmosphärischer Luft benutzten Methoden hat Kreusler*) mitgetheilt und in der sehr dankenswerthen Arbeit auch alle Quellen genau angegeben, daher ich in Betreff dieser auf die genannte Abhandlung verweisen kann. Hinzufügen muss ich nur noch, dass inzwischen von Hempel eine zweite Abhandlung erschienen ist**), in welcher das Gesammtergebniss aller zuverlässigen Forschungen, dass der Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft nur innerhalb enger Grenzen schwankt, ebenfalls bestätigt wird.

Ich begnüge mich daher hier damit, diejenigen Methoden zu beschreiben, welche man am besten anwenden wird, wenn atmosphärische Luft im Hinblick auf hygienische oder technische Zwecke auf ihre Hauptbestandtheile geprüft werden soll, und unterlasse es deshalb auch, die Methoden zur physikalischen Untersuchung der Luft, wie die zur Bestimmung ihres Ozongehaltes, ihres Gehaltes an Ammoniak und anderen in minimalen Mengen vorkommenden Gasen etc. zu besprechen ***).

---

*) Landwirthschaftliche Jahrbücher von Dr. H. Thiel. 1885. S. 305 ff.

**) Berichte der deutschen chem. Gesellschaft 18. 1800.

***) Eine umfassende Darlegung der betreffenden Methoden bietet C. Flügge, Lehrbuch der hygienischen Untersuchungsmethoden. Leipzig bei Veit u. Comp. 1881. — Specielle Anleitung zur bakteriologischen Untersuchung der Luft bietet F. Hueppe, Die Methoden der Bakterienforschung, dritte Auflage, Wiesbaden bei C. W. Kreidel 1886.

A. Bestimmung des Wassergehaltes und der Kohlensäure.

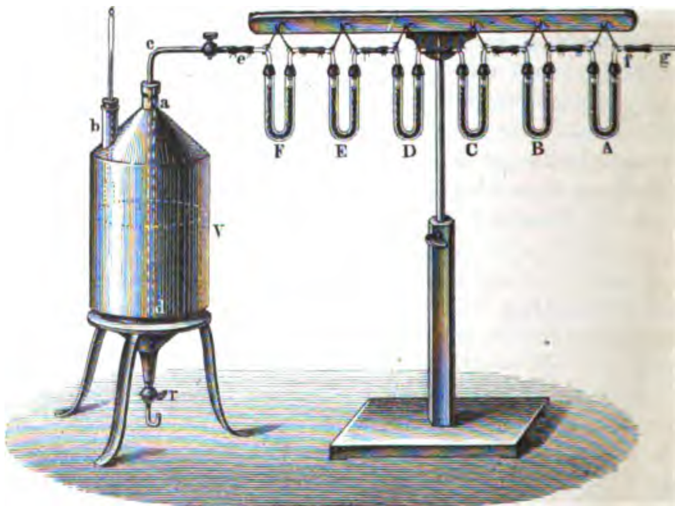
I. Methode von Brunner.

§. 334.

Man saugt mittelst eines Aspirators ein abzumessendes Volumen Luft mit hinlänglicher Langsamkeit durch Apparate, welche mit Substanzen gefüllt sind, geeignet den Wasserdampf und die Kohlensäure zurückzuhalten, und bestimmt deren Menge aus der Gewichtszunahme der Apparate *).

Fig. 134 stellt einen Aspirator dar, wie er von Regnault empfohlen ist.

Fig. 134.



Das Gefäss *V* ist von verzinktem Eisenblech oder von Zinkblech; es fasst 50 bis 100 Liter und steht auf einem starken Dreifusse in einer Wanne, welche die ausfliessende Wassermenge vollständig zu fassen vermag. Bei *a* ist die mit einem Hahn versehene bis auf den Boden von *V* reichende Messingröhre *c* fest eingekittet; in der Oeffnung *b*, welche auch zum Füllen des Apparates mit Wasser dient, ist mittelst eines mit Wachs getränkten Korkes ein bis in die Hälfte von *V* ragendes Thermometer luftdicht befestigt.

---

*) Zur Bestimmung der Kohlensäure gibt es aber genauere und weit rascher auszuführende Methoden, siehe unten.

Die mit einem Hahn versehene Ausflussröhre *r* ist etwas aufwärts gebogen, damit niemals Luft von unten eintreten kann. Die Capacität des ganzen Gefässes ist ein- für allemal dadurch ermittelt, dass man aus dem ganz gefüllten das Wasser in Messgefässe hat auslaufen lassen. Das Ende der Röhre *c* ist mit der Röhre *F*, ebenso wie die Röhren *A* bis *F* unter einander, durch Kautschukröhren *) luftdicht verbunden. *A*, *B*, *E* und *F* werden mit Bimssteinstückchen **) gefüllt, welche mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet sind, *C* und *D* mit feuchtem Kalkhydrate ***). Mit *A* ist endlich ein langes Rohr verbunden, welches bis zu dem Orte führt, von dem die zu analysirende Luft entnommen werden soll. Die Korke der Röhren sind übersiegelt. Die Röhren *A* und *B* sind bestimmt, der Luft ihre Feuchtigkeit zu entziehen; sie werden zusammen gewogen. Ebenso werden *C*, *D* und *E* zusammen gewogen †). *C* und *D* nehmen die Kohlensäure, *E* den Wasserdampf auf, der durch die trockene Luft dem Kalkhydrat entzogen wird. *F* braucht nicht gewogen zu sein; es dient

*) Da die Kautschukwandungen eine gewisse Durchdringbarkeit für feuchte Luft haben (Laspeyres, Dibbits), auch etwas Kohlensäure absorbiren (Müntz u. Aubin, Spring u. Roland), so ist darauf zu achten, dass die Enden der Glasröhren, welche durch die kurzen Schlauchstücke verbunden werden, abgeschliffen sind und in den Schläuchen fest an einander geschoben werden.

**) Um die Bimssteinstückchen vollständig von Chlormetallen zu befreien, befeuchtet man sie mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt sie in einem hessischen Schmelztiegel zum Glühen.

***) Ich habe diese Füllungsweise der Röhren in Betreff des Kalks, entsprechend den ursprünglichen Angaben Brunner's, wieder adoptirt, statt der auch vorgeschlagenen, Kalilauge auf Bimssteinstücken enthaltenden Röhren, weil, wie Hlasiwetz (Chem. Centralbl. 1856. S. 517) gezeigt hat, die Kalilauge nicht nur Kohlensäure, sondern auch Sauerstoff absorbirt, worauf bekanntlich H. Rose schon früher hingewiesen hatte. Natronkalk lässt den Zweck ebenfalls gut erreichen. Was die Feuchtigkeit absorbirende Substanz betrifft, so ist Chlorcalcium zu verwerfen, weil es die Luft nicht ganz vollständig trocknet und weil daraus nach Hlasiwetz eine dem Ozongehalt der Luft entsprechende Spur Chlor weggeführt wird (a. a. O. S. 517). Bei möglichst genauen Versuchen ist auch die concentrirte Schwefelsäure nicht zu empfehlen, weil sie eine, wenn auch nur geringe Menge Kohlensäure zurückhält (W. B. und R. E. Rogers, Hlasiwetz, Spring und Roland). Am meisten zu empfehlen ist für solche Fälle Phosphorsäureanhydrid, welches die Luft noch um ein Geringes vollständiger trocknet als Schwefelsäure. Dasselbe kann aber nicht in U-förmigen Röhren, sondern muss in geraden, schräg aufwärts geneigten Röhren von der Form, welche Fig. 12 (Bd. II. S. 13) zeigt, verwendet werden (Dibbits, Zeitschrift f. analyt. Chem. 15. 156, vergl. auch A. Mitscherlich, Bd. II. S. 43 und E. W. Morley (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24, 533).

†) Beim Wägen der Röhren muss dafür gesorgt werden, dass sie zunächst in verschlossenem Zustande die Temperatur des Wagezimmers annehmen. Sie werden alsdann, wenn nöthig, nochmals abgewischt und — am besten mit eingeschliffenen Glasstöpselchen verschlossen — sonst aber offen am Wagebalken aufgehängt und nach 10 Minuten gewogen. Ein Verschliessen der Röhren mit Kautschuk ist nicht zu empfehlen (Dibbits a. a. O. S. 160). Das Gehäuse der Wage ist durch grössere Chlorcalciummengen möglichst trocken zu erhalten.

nur um *E* dagegen zu schützen, dass nicht Wasserdampf aus *V* in die Röhre gelangt.

Nachdem der Aspirator ganz gefüllt ist, verbindet man *c* mit *F* und somit mit dem ganzen Röhrensysteme und lässt dann durch richtiges Oeffnen des Hahns *r* das Wasser langsam ausfliessen. Hat sich das Gefäss entleert, so bemerkt man den Stand des Thermometers und Barometers, wägt die Röhren *A*, *B* und *C*, *D*, *E* wieder und schreitet nun zur Berechnung.

Da die Gewichtszunahme von *A*, *B* das Wasser, die von *C*, *D*, *E* die Kohlensäure und die Capacität von *V* (respective das aus *V* abgeflossene Wasser, denn man kann ja auch den Versuch so abändern, dass man nicht die ganze Wassermenge, sondern nur einen Theil abfliessen lässt und letzteren in einem Messgefässe auffängt) das Volumen der durch die Röhren gestrichenen (von Wasser und Kohlensäure befreiten) Luft angibt, so ist die Berechnung an und für sich höchst einfach; sie wird nur dadurch etwas ausgedehnter, dass man, wenigstens bei genauen Versuchen, folgende Correcturen zu machen hat:

α. Reduction der in *V* befindlichen, mit Wasserdampf gesättigten Luft auf trockene; denn solche ist durch *c* eingedrungen (s. §. 198. *γ.*)

β. Reduction der so gefundenen trockenen Luft auf 0° C. und Normaldruck (§. 198. *α.* und *β.*).

Hat man diese Berechnungen ausgeführt, so ergibt sich nunmehr das Gewicht der in *V* eingedrungenen Luft (denn 1000 CC. trockener Luft von 0° C. und Normaldruck wiegen 1,2936 Grm.), und da auch Kohlensäure und Wasser gewogen worden sind, so lässt sich jetzt deren Menge in Gewichtsprocenten oder, wenn man sämmtliche Gewichte auf Volumina berechnet, auch in Volumprocenten ausdrücken.

Da Gewicht und Volumen der Absorptionsapparate im Verhältniss zu den Gewichtszunahmen, welche sie erfahren, gross sind, so muss man mindestens 25 000 CC. Luft hindurchsaugen. Im anderen Falle entstehen, namentlich bei der Kohlensäure, deren Menge im Durchschnitt achtmal geringer ist als die des Wasserdampfes, bedeutende Fehler, vergl. Hlasiwetz (a. a. O.).

II. Methode von Pettersson.

§. 335.

Weit rascher, mit kleinen Luftmengen, und doch sehr genau lassen sich Wasser und Kohlensäure nach der in neuester Zeit veröffentlichten Methode von O. Pettersson*) bestimmen, welche mit Hülfe des in Fig. 136 dargestellten Apparates ausgeführt wird.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 25. 467.

Fig. 135.

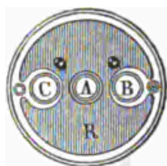


Fig. 136.

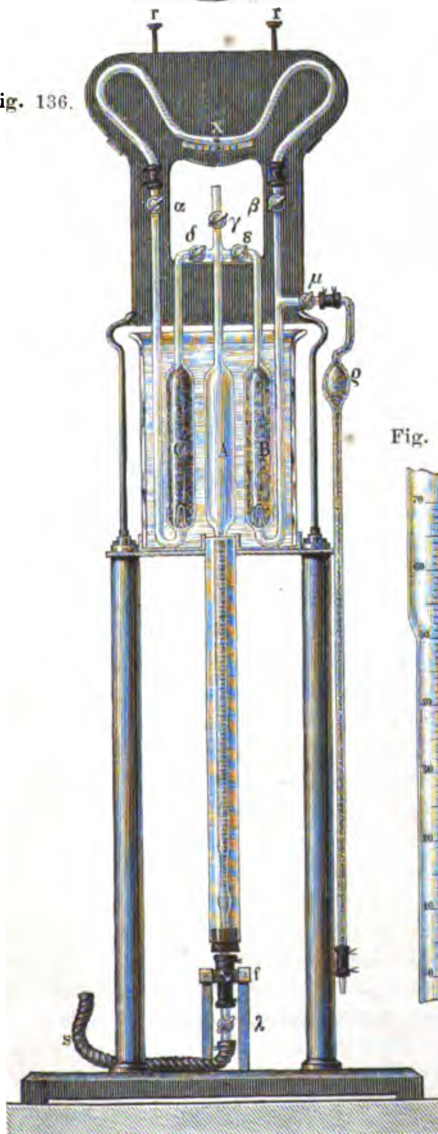


Fig. 137.



A in Fig. 136 ist eine 100 CC. fassende Pipette, deren untere Röhre mit einer Millimeterscala versehen ist (Fig. 137). Zu dieser gehört eine Tabelle, aus der zu ersehen, welchem Maasse in Theilen eines Kubikcentimeters die Theilstriche entsprechen. Die Pipette communicirt oben rechts mit dem mit Glaswolle und Phosphorsäureanhydrid gefüllten Reservoir *B*, links mit dem Glaswolle und scharf getrockneten, heiss eingefüllten Natronkalk enthaltenden Reservoir *C* durch ein Rohrsystem von engen, aber nicht capillaren Glasröhren *). Das ganze System der drei Glasreservoire ist in ein Gefäss mit Wasser eingesetzt, in welchem durch Bewegen eines Rührers (wovon in Fig. 136 ganz oben die Stiele *r r*, in Fig. 135 die Scheibe *R* sichtbar ist) eine gleichförmige, aber natürlich nicht constante Temperatur erhalten wird.

Die Analyse besteht darin, die in der Pipette *A* abgemessene Luftprobe

*) Die Röhren sind in der Figur 136 der Deutlichkeit halber zu weit gezeichnet, die übrigen Theile des Apparates aber, so weit wie möglich, im richtigen Maassstabe. Die Röhren und Hähne sollen jedoch nicht engere Oeffnungen als 1 Mm. im Lichten haben.

zuerst in das Trockengefäss B einzuführen, die Volumverminderung beim Trocknen mittelst des Scalenrohres zu messen, nachdem die Luft wieder in A zurückgebracht ist, — nachher in ähnlicher Weise die in der getrockneten Luft enthaltene Kohlensäure in C absorbiren zu lassen und die Abnahme des Volums wieder in A zu messen. Die Ausführung der Analyse schliesst also zwei verschiedene Arten von Operationen ein: 1) das Hin- und Zurückführen der Luftmasse von einem Gefässe zum anderen, 2) das Einstellen des Quecksilberniveaus im Scalenrohr und Abmessen des nach jeder Operation in A eingeschlossenen Luftvolums.

Bei Ausführung der Analyse füllt man zunächst sowohl B als A mit der zu untersuchenden Luft, und zwar B mit zuvor getrockneter, A mit ganz unveränderter. Zu dem Ende füllt man mit Hülfe eines mit dem Hahn λ — durch einen mit dünnem, biegsamem Kupferdraht umschnürten Kautschukschlauch — verbundenen Quecksilberreservoirs, welches an einer Schnur aufgehängt ist und beliebig gehoben und gesenkt werden kann, A vollständig mit Quecksilber und entleert dies durch Senken des Quecksilberreservoirs wieder, während die Hähne γ, δ β geschlossen sind und der untere Theil des Phosphorsäureanhydrid enthaltenden Rohres ϱ mittelst einer geeigneten Glasröhrenleitung mit dem Raume in Verbindung gebracht ist, dessen Luft untersucht werden soll. Die Luft gelangt dann getrocknet durch ϱ und den Hahn μ nach B und tritt daselbst durch eine kurze Rohrspitze ein, über welche ein kleiner glockenförmiger Ansatz gestülpt ist. Die in B vorher enthaltene Luft wird hierdurch verdrängt und, nach mehrmaliger Wiederholung der beschriebenen Operation bei entsprechender Schliessung und Oeffnung der Hähne ε und γ, durch die zu untersuchende und getrocknete Luft vollständig ersetzt.

Ist B in dieser Art gefüllt, so schliesst man μ und schreitet nun zur Beschickung von A mit der zu untersuchenden Luft. Zu dem Ende öffnet man den Hahn γ, während δ und ε geschlossen sind, füllt A ganz mit Quecksilber, verbindet — wenn eine andere Luft als die des Raumes, in welchem sich der Apparat befindet, untersucht werden soll — die obere Mündung von A mit einer Glasröhrenleitung, welche in den Raum führt, dessen Luft man prüfen will (die zuvor durch geeignetes Ansaugen mit der zu untersuchenden Luft gefüllt sein muss) und lässt dann das Quecksilber ungefähr bis zum unteren 0-Strich des Scalenrohres auslaufen. Danach schliesst man den Glashahn λ und regulirt den Stand des Quecksilbers mit der Schraube f, die mittelst einer Messingplatte auf das Schlauchstück drückt, welches das Scalenrohr mit dem Glashahn λ verbindet, bis das Quecksilber genau auf dem 0-Punkte steht, was mit der Lupe controlirt werden kann. Da das Schlauchstück, auf welches die Schraube f wirkt, bisweilen einen bedeutenden Druck auszuhalten hat, so wählt man dasselbe von dickwandigem Kautschukrohr und näht, nachdem es auf seinem Platze angebracht ist, ein Stück starken Seidenzeuges als Hülle darum.

Ist so A mit der zu untersuchenden Luft gefüllt, öffnet man δ, ε, α und β, so dass überall im Apparat derselbe Druck herrscht, und bewegt den Rührer, damit alle Theile des Apparates dieselbe Temperatur annehmen. Der im Differentialmanometer befindliche kleine Tropfen von Sperrflüssigkeit x, welcher nur 3 bis 4 Mm. von der Länge des Manometerrohres einnimmt und am besten aus mit Indigoblau gefärbter concentrirter Schwefelsäure*) besteht, nimmt dann von selbst eine Ruhelage ein bei irgend einem Striche der kleinen Scala. Derselbe ist mit der Lupe genau zu beobachten, weil nach jeder folgenden Operation der Tropfen genau auf denselben Punkt zurückgeführt werden muss, ehe man zur Volumablesung schreitet. Der wagerechte Theil des Manometerrohres ist nach unten schwach gekrümmt, so dass der Tropfen von selbst seine Ruhelage in der Mitte sucht. Nachdem alle Temperatur- und Druckdifferenzen ausgeglichen sind, schliesst man γ, δ, β und lässt ε offen. Man öffnet nun λ, hebt das Quecksilberreservoir, so dass A sich allmählich mit Quecksilber füllt und die Luft darin nach B übergeführt wird. Da die in B vorher schon vorhandene trockene Luft nicht entweichen kann, so steigt natürlich der Druck darin beträchtlich, und es muss daher das Quecksilberreservoir etwa um 130 Cm. gehoben werden, um das Quecksilberniveau von dem 0-Strich des Scalenrohres bis zur T-förmigen Verzweigung des engen Verbindungsrohres oberhalb der Pipette A zu heben und so den Inhalt von A vollständig nach B überzuführen.

Nach 10 bis 20 Minuten sind auch die letzten Spuren der Feuchtigkeit absorbirt, welche in der ursprünglich in A enthalten gewesenen und nach B gepressten Luft enthalten waren. Man lässt nun die Luft wieder aus B nach A gelangen, indem man den Quecksilberstand allmählich erniedrigt und zwar so, dass die Luft in A zunächst wieder annähernd den ursprünglichen Druck annimmt, setzt den Rührer in Bewegung, um die Temperatur im ganzen Systeme gleichförmig zu machen, öffnet dann den Hahn β sehr vorsichtig, wodurch sich der kleine Index nach rechts oder links verschiebt, je nachdem man das Quecksilber im Scalenrohr zu niedrig oder zu hoch eingestellt hat, schliesst λ, dreht die Schraube f, bis x seinen ursprünglichen Platz einigermaassen eingenommen hat, öffnet nun auch α vorsichtig, stellt mit Hülfe der Schraube f den Index auf seine alte Stelle ein, wartet einige Minuten, um sich zu überzeugen, dass er auch auf derselben dauernd bleibt, und liest, sobald dies der Fall, den Quecksilberstand im Scalenrohr ab. Die sich dabei ergebende Differenz entspricht der in der Luft in A enthalten gewesenen Feuchtigkeit. Sollte man zweifeln, ob die Absorption derselben in B eine ganz vollständige war, so kann man die Luft aus A noch einmal nach B pressen und später die Einstellung und Ablesung wiederholen.

---

*) Noch empfindlicher als ein Schwefelsäure-Index ist ein solcher von hochsiedendem Petroleum.

Ist die Bestimmung der Feuchtigkeit beendigt, so presst man in ganz analoger Weise nunmehr den Inhalt von A nach C, um die Kohlensäure absorbiren zu lassen. Es müssenzu dem Behufe die Hähne γ, ε und α geschlossen werden, während δ offen ist. Die Kohlensäureabsorption ist in der Regel nach 10 Minuten eine vollständige, so dass eine Wiederholung des Versuchs keine weitere Volumverminderung im Scalenrohr erkennen lässt. Hat man, wie vorgeschrieben, C mit scharf getrocknetem und erhitztem Natronkalk gefüllt, so ist die von Kohlensäure befreite Luft — wenigstens wenn es sich um eine solche von gewöhnlichem Gehalt an Kohlensäure handelt — so trocken, dass man die durch Kohlensäureabsorption veranlasste Volumverminderung direct ablesen kann. Wäre zu fürchten, dass die Luft in C wieder Feuchtigkeit aufgenommen hätte, so müsste dieselbe erst noch einmal in B getrocknet und dann erst ihre Volumverminderung bestimmt werden.

Wie ersichtlich, können Schwankungen im Druck der äusseren Luft die Messungen nicht beeinflussen, weil während der Absorptionen die Hähne γ und μ geschlossen sind. Die Temperatur im ganzen Systeme, wenn auch gleichförmig erhalten, bleibt jedoch nicht constant, und es ändert sich somit natürlich auch der Druck im Systeme. Da aber die Glasgefässe A, B und C, sowie die darin enthaltenen Luftmengen, ihr Volum in derselben Proportion ändern, so eliminiren sich die Wirkungen der Temperaturveränderungen von selbst, und die Bestimmungen geben — unter Berücksichtigung der Calibrirungstabelle — den Wasser- und Kohlensäuregehalt direct in Volumprocenten an, wenigstens kann dies bei allen gewöhnlichen Analysen gelten. Handelt es sich um den höchsten Grad der Genauigkeit, so muss man Sorge tragen, dass sich während der Versuche die Temperatur im System nicht oder nur um Zehntelgrade ändert *); denn ändert sie sich um ganze Grade, so macht sich der Umstand bemerkbar, dass in Folge der ungleichen Ausdehnung des Phosphorsäureanhydrids in B und des Natronkalks in C nur eine annähernde, nie aber eine völlige Compensation stattfindet.

Wenn man, wie angegeben, in einer und derselben Luftmenge erst Feuchtigkeit, dann Kohlensäure bestimmt, so wird — da schon nach Beendigung der Wasserbestimmung das Quecksilber meist in dem weiteren Theil des Scalenrohres steht — die der Kohlensäure entsprechende Volumverminderung stets in diesem abgelesen werden. Will man sie in dem engeren Theile ablesen und dadurch genauer machen, so lässt man nach Bestimmung der Feuchtigkeit, unter Oeffnung des Hahns μ, durch ϱ und B so viel trockene Luft zu der in A bereits enthaltenen treten, dass das Quecksilberniveau wieder bei dem unteren 0-Strich des Scalenrohres steht, öffnet dann ein paar Secunden lang γ, ε, α, β, damit die Luft in

*) Man muss dies aber in der Weise erreichen, dass man die Zimmertemperatur einigermaassen constant erhält, nicht aber dadurch, dass man die Temperatur des Wasserreservoirs durch Nachgiessen von kaltem oder warmem Wasser erhöht oder erniedrigt.

C auch unter Atmosphärendruck kommt, schliesst dann γ, α, ε und μ, presst die in A enthaltene trockene Luft nach C und kann nun nach geschehener Absorption der Kohlensäure (nach 10 Minuten) die durch dieselbe veranlasste Volumverminderung im engen Theile des Scalenrohres ablesen.

Die beschriebene Methode gestattet nach den Erfahrungen Pettersson's eine Genauigkeit bis auf etwa 0,002 Procent. Genügt, wie dies bei hygienischer Untersuchung von Zimmerluft auf Kohlensäure, sowie bei hygrometrischen Bestimmungen der Feuchtigkeit der Atmosphäre der Fall, eine Genauigkeit bis auf 0,05 Procent, so empfiehlt Pettersson einen weit kleineren und in einem Holzkästchen leicht zu transportirenden Apparat, dessen Pipette A nur 18 CC. fasst. Bei diesem wird die Wasserabsorption in einer Orsat'schen, mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Röhre, die Kohlensäureabsorption aber auch mittelst trocknen Natronkalks vorgenommen.

Das Scalenrohr hat auch bei dem kleinen Apparate einen engeren und einen weiteren Theil, aber der weitere Theil steht unten und dient zur Wasserbestimmung, während die Kohlensäurebestimmung in dem engeren, oberen Theil des Rohres ausgeführt wird.

Die Pettersson'schen Apparate müssen natürlich sehr genau gearbeitet sein. Die von Pettersson bei seinen Untersuchungen benutzten stammten aus der Fabrik des Herrn Franz Müller in Bonn.

B. Bestimmung der Kohlensäure allein.

I. Ursprüngliches Verfahren von Pettenkofer*).

§. 336.

a. *Grundlage und Erfordernisse.* Das Pettenkofer'sche Verfahren besteht darin, dass man auf eine bestimmte Menge Barytwasser, dessen Stärke durch Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalte bestimmt ist, ein bekanntes Volumen Luft in der Weise wirken lässt, dass deren Kohlensäure vollständig von dem Baryt gebunden wird. Man giesst alsdann das Barytwasser in einen Cylinder aus, lässt es bei Luftabschluss absitzen, nimmt einen aliquoten Theil der klaren Flüssigkeit heraus und bestimmt wieder ihren Gehalt an gelöstem Baryt. Berechnet man den-

*) Abhandl. der naturwissensch. u. techn. Commission der k. bayer. Akad. der Wiss. II. 1. — Annal. der Chem. u. Pharm. II. Supplementband, S. 1.

selben vom Theil aufs Ganze, so ist die Differenz der Oxalsäure, welche man zu gleichen Mengen Barytwasser vor und nach der Einwirkung der Kohlensäure gebraucht hat, der Ausdruck für die an den Baryt getretene, also für die vorhanden gewesene Kohlensäure.

Zur Absorption grösserer Kohlensäuremengen stellt man sich ein Barytwasser dar, welches im Liter 21 Grm. krystallisirtes Barythydrat *) enthält, — zur Absorption geringerer Kohlensäuremengen dient ein schwächeres, im Liter nur etwa 7 Grm. Barythydrat enthaltendes. Von dem stärkeren entspricht 1 CC. etwa 3 Milligrammen Kohlensäure, von dem schwächeren 1 Milligramm. — Die Barytwasser werden in der Band II, Seite 409 abgebildeten Flasche aufbewahrt. Die Röhren *b* und *c* enthalten Kalilauge auf Bimssteinstücken, die Flasche *d* kann wegbleiben.

Die zur Titrirung des Barytwassers dienende Oxalsäurelösung enthalte 2,8636 Grm. reine, weder verwitterte noch feuchte krystallisirte Oxalsäure **) im Liter. 1 CC. dieser Lösung entspricht 1 Mgr. Kohlensäure. Weiss man daher die Zahl der Kubikcentimeter Oxalsäurelösung, welche zum Neutralisiren eines Barytwassers erforderlich sind, so weiss man auch, wie viele Milligramme Kohlensäure man dazu nöthig gehabt hätte. — Zur Feststellung der Beziehung zwischen Barytwasser und Oxalsäurelösung bringt man 30 CC. des ersteren in ein Glaskölbchen und lässt aus einer Quetschhahnbürette mit Erdmann'schem Schwimmer die Oxalsäurelösung allmählich zufliessen. Die Flüssigkeit wird von Zeit zu Zeit geschüttelt, nachdem man die Mündung des Kölbchens mit dem Daumen verschlossen hat. Als Endreaction benutzt man das Verschwinden

---

*) Das zur Darstellung des Barytwassers zu verwendende Barythydrat darf keine Spur Aetzkali oder Aetznatron enthalten; die geringsten Mengen davon machen bei Gegenwart von kohlensaurem Baryt die Titrirung unmöglich, da sich die neutralen oxalsauren Alkalien mit den kohlensauren alkalischen Erden umsetzen. Sobald deshalb eine Spur von kohlensaurem Baryt in der Flüssigkeit suspendirt ist (und dieser Fall ist immer vorhanden, wenn ein Barytwasser zur Absorption von Kohlensäure gedient hat und nicht filtrirt worden ist) reagirt bei Gegenwart der geringsten Spuren von Kali oder Natron die Flüssigkeit fortwährend alkalisch, weil das mit Oxalsäure neutralisirte Alkali sich sofort mit dem kohlensauren Baryt wieder umsetzt. Ein erneuter Zusatz von Oxalsäure verwandelt das kohlensaure Alkali wieder in oxalsaures, die Flüssigkeit ist einen Augenblick neutral, bis beim Schütteln mit Luft die Kohlensäure entweicht und etwa noch vorhandener kohlensaurer Baryt das oxalsaure Alkali wieder in kohlensaures verwandelt. — Um ein Barytwasser auf Aetzkali zu prüfen, ermittelt man den Gehalt desselben an einer völlig klaren Probe, dann an einer zweiten, der man etwas gefällten reinen kohlensauren Baryt zugesetzt hat. Erfordert die zweite Probe mehr Oxalsäure als die erste, so ist ätzendes Alkali vorhanden. Einem solchen Barytwasser muss man, um es anwenden zu können, etwas Chlorbaryum zusetzen.

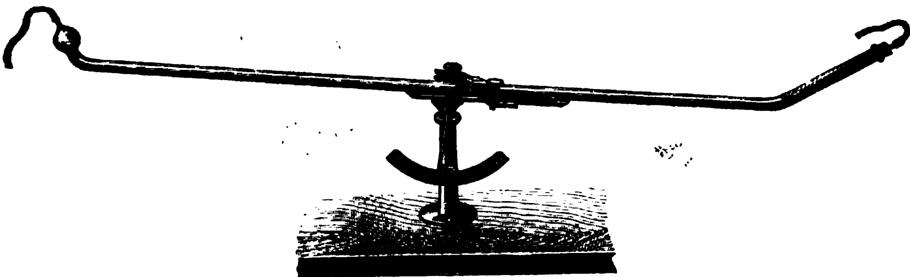
**) Dieselbe wird vollkommen rein erhalten durch Zersetzung oxalsauren Bleioxyds mit verdünnter Schwefelsäure. Andere Methoden zur Darstellung einer solchen finden sich Bd. II. S. 257. In Betreff des Trocknens vergl. Bd. I, S. 131.

der alkalischen Reaction auf empfindlichem Curcumapapier *). Man hört mit dem Zusatze der Oxalsäurelösung auf, sobald ein Tropfen mit dem Glasstabe auf das Curcumapapier gebracht keinen braunen Ring mehr veranlasst. War man genöthigt, bei einer ersten Probe zu viele Tropfen zum Behufe der Prüfung herauszunehmen, so betrachtet man das Resultat nur als annäherndes, setzt bei einem zweiten Versuche die Oxalsäuremenge gleich bis auf 1 oder $^1/_2$ CC. zu und fängt erst dann an mit Curcumapapier zu prüfen. Zwei Proben stimmen bei dieser Vorsicht stets auf $^1/_{10}$ CC. überein. Bei der Empfindlichkeit der Reaction sind alle fremdartige alkalische Stoffe (Aschenstäubchen, Tabakrauch etc.) sorgfältig zu vermeiden.

b. *Ausführung.* Auf der eben genannten Grundlage lässt sich die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes der Luft in verschiedener Weise ausführen.

α. Man füllt eine trockene Flasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel von etwa 6 Liter Inhalt (deren Capacität genau bestimmt

Fig. 138.



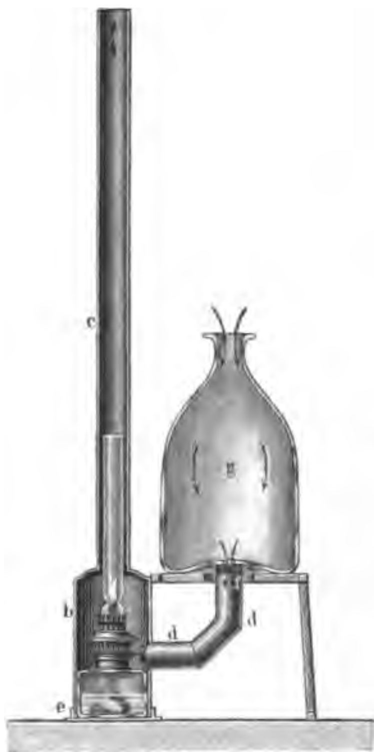
ist) mittelst eines Blasebalges mit der zu untersuchenden Luft, setzt 45 CC. des verdünnteren, in Betreff seines Gehaltes genau bekannten Barytwassers hinzu und schwenkt die Flasche ohne heftiges Schütteln zuweilen so, dass das Barytwasser sich auf den Wandungen ausbreitet. Nach etwa $^1/_2$ Stunde ist die Kohlensäure vollständig absorbirt. Man giesst jetzt das trübe Barytwasser in einen Cylinder, lässt es bei gutem Verschluss sich absetzen, nimmt 30 CC. der klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus, titrirt mit Oxalsäurelösung, multiplicirt das verbrauchte Volumen derselben mit 1,5 (weil man von den ursprünglichen 45 CC. nur 30 CC. zu diesem Versuche genommen hat), zieht die so gefundene Zahl von der bei Titrirung von 45 CC. des frischen Barytwassers erhaltenen ab und erfährt aus der Differenz die Menge des in kohlensauren

*) Dasselbe ist aus kalkfreiem, ungeleimtem schwedischem Filtrirpapier und mit aus säurefreiem Weingeist dargestellter Curcumatinctur zu bereiten. Man trocknet es in einem dunklen Raume und hebt es gegen Licht geschützt auf. Es sei citronengelb.

Baryt übergegangenen Baryts, folglich die Menge der Kohlensäure. Ist die Luft ganz ungewöhnlich reich an Kohlensäure, so bedient man sich des concentrirteren Barytwassers.

β. Man leitet auf geeignete Art ein zu messendes Volumen der zu untersuchenden Luft durch eine Röhre oder durch zwei Röhren, welche gemessene Mengen des titrirten Barytwassers enthalten, und beendigt den Versuch in der in *α* beschriebenen Weise. — In der Regel wird man sich zum Durchleiten eines bestimmten Luftvolumens eines Aspirators (Band II. S. 754) bedienen; Pettenkofer trieb bei seinen Versuchen mit dem Respirationsapparat die Luft mittelst kleiner Quecksilberpumpen erst durch die Röhren, dann durch kleine Compteurs, um die Luftmengen zu messen. Die Form und Aufstellungsweise der Röhren ergibt sich aus Fig. 138 (a. v. S.). Er wandte zwei solcher Röhren an; die erste war auf eine Strecke von 1 M., die zweite von 0,3 M. mit Barytwasser gefüllt, und zwar jene meist mit dem stärkeren, diese mit dem schwächeren. Die Röhren liegen in mit Kautschuk und Kork gefütterten messingenen Haltern und können durch Zeiger, Gradbogen und Stellschrauben in einer gewissen Schräge constant erhalten werden. Man wählt die Schräge so, dass die einzelnen Luftblasen, welche durch den bis über die Biegung des Rohres reichenden engen Schlauch an dem kurzen Schenkel des Rohres eintreten, sich mit der erforderlichen Geschwindigkeit fortbewegen, ohne sich zu grösseren Blasen zu vereinigen. Durch die Bewegung der Gasblasen wird eine beständige Mischung des Barytwassers erzielt. Saugt man die Luft mittelst eines Aspirators an, so ist ein Wassermanometer zur Feststellung des wahren Luftvolums erforderlich. Sein Stand wird, auf Quecksilberdruck reducirt, von dem herrschenden Barometerstande abgezogen.

Fig. 139.



II. Modificationen des Pettenkofer'schen Verfahrens.

1) Solche zur Ausführung nach α.

§. 337.

Da das Füllen einer etwa 6 Liter fassenden Flasche mittelst eines Blasebalgs den Zweck nur nach langem Blasen mit Sicherheit erreichen lässt und das dabei unvermeidliche Geräusch zuweilen (in Kirchen, Schulen, Theatern) sehr störend ist, empfiehlt Kl. Sondén*) folgenden Apparat zur Füllung der Flasche mit der zu untersuchenden Luft, der aber nur in relativ grossen Räumen angewandt werden kann, weil in kleinen Räumen die beim Verbrennen des Photogens entstehende Kohlensäure schon einen erkennbaren Einfluss ausübt.

a in Fig. 139 ist eine in einem Blechcylinder *b* eingeschlossene Photogenlampe, deren Cylinder sich in den 75 Cm. langen Schornstein *c* fortsetzt. Bei *e* sitzt der Blechcylinder *b* in einem übergreifenden Falz und ist somit unten geschlossen. Die seitliche Blechleitung *d* trägt oben einen Kautschukring, dessen Oeffnung mit der im Boden der Flasche *g* angebrachten Bohrung correspondirt, der aber ein seitliches Einströmen von Luft verhindert. Entzündet man die Lampe, so entsteht ein Luftstrom in der Richtung der Pfeile, welcher veranlasst, dass eine Flasche von 6 Liter Inhalt in weniger als 1,5 Minuten mit neuer Luft gefüllt ist. Lässt man daher die Lampe 5 Minuten lang aspiriren, so wird der Zweck mit um so grösserer Sicherheit erreicht. Der Hals der Flasche *g* und die Oeffnung im Boden derselben werden dann mit Kautschukstopfen verschlossen.

2) Modificationen zur Ausführung nach β.

§. 338.

W. Spring und L. Roland, welche sich mit der Bestimmung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft sehr eingehend beschäftigt haben**), gaben den Pettenkofer'schen Absorptionsröhren die aus Fig. 140 (a. f. S.) ersichtliche Einrichtung.

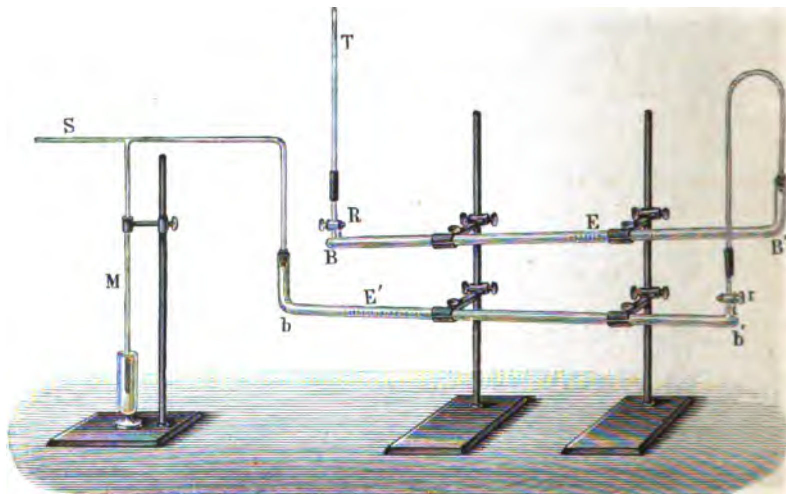
Wie man erkennt, sind die Röhren bei *R* und *r* durch Glashähne verschliessbar. Sie sind 1,1 M. lang, haben 14 Mm. im Lichten und werden schwach geneigt aufgestellt, so dass eine Luftblase, welche bei *B*

*) Arbeten från Stockholms Helsovärdsnämds Laboratorium. Stockholm, bei K. L. Beckmann, 1886. S. 14.

**) Recherches sur les proportions d'acide carbonique contenues dans l'air. Bruxelles, chez F. Hayez, 1885.

oder b' eintritt, 12 bis 15 Secunden gebraucht, um eine der mit Barytwasser gefüllten Röhren zu passiren. Bei E und E' befinden sich Scalen, welche den Inhalt der Röhren in Cubikcentimetern angeben. Die Scalen dienen dazu, den Grad der Verdunstung erkennen zu lassen, welchen das Barytwasser beim Durchgange der Luft erleidet. Es sei schon hier bemerkt, dass die untere Röhre zunächst nur zur Controle dient, ob in der oberen alle Kohlensäure absorbirt worden ist. Nach den Erfahrungen von Spring und Roland bemerkt man, wenn nach Angabe gearbeitet wird, und man nur etwa 1000 Liter Luft durch die Röhren streichen lässt, in der zweiten nie eine Trübung. Hat man aber 30000 Liter Luft hindurchgesogen, so lässt sich auch in der zweiten Röhre ein deutlicher Niederschlag von kohlensaurem Baryt erkennen. Die Röhre T führt zu dem Raume, dessen Luft untersucht werden soll *), die Röhre S aber

Fig. 140.



zu einem Aspirator, der im Wesentlichen die Einrichtung des Bd. II. S. 754 beschriebenen hat und etwa 115 Liter fasst. Seine Abflussröhre ist von Glas und taucht in ein mit Ablauf versehenes Wassergefäss. Der Wasserstand in der Röhre lässt am Ende einer Operation den Zustand der Verdünnung der Luft im Apparat erkennen. Zur Controle dient das Wassermanometer M. Ein in den Aspirator reichendes Thermometer gibt die Temperatur der darin enthaltenen Luft an.

Die Röhren werden mit bei relativ niederer Temperatur gesättigtem Barytwasser gefüllt, so dass beim Versuche die Temperatur desselben

*) Wünscht man dieselbe trocken in die Röhren einzuführen, so ist zum Trocknen concentrirte Schwefelsäure nicht zu empfehlen (Spring und Roland a. a. O. S. 64); ein mit Phosphorsäureanhydrid gefülltes Rohr würde den Zweck am besten erreichen lassen, vergl. Bd. II. S. 755.

sich eher erhöht als erniedrigt. Eine Ausscheidung von Barythydratkrystallen wird dadurch sicher vermieden. Das Barytwasser wird bereitet, indem man Barytkrystalle in Wasser unter Erwärmen löst und die unfiltrirte Lösung erkalten lässt. Da die Barytkrystalle stets schon etwas kohlensauren Baryt enthalten, kann man sicher sein, dass man auf diese Art ein auch mit kohlensaurem Baryt gesättigtes Barytwasser erhält.

Man beginnt damit, die Röhren erst mit Salzsäure, dann mit Wasser und schliesslich mehrmals mit dem zur Anwendung zu bringenden Barytwasser auszuspülen. Man lässt dann bei geschlossenem Hahne die Röhren vollständig austropfen und befestigt sie zu dem Ende vertical, die Hähne nach oben gerichtet. In jede Röhre bringt man dann mittelst einer Pipette 125 CC. des titrirten Barytwassers, befestigt die Röhren vertical, die Hähne nach unten gerichtet, liest an den Scalen E und E' den Stand der Flüssigkeit ab, bringt dann die Röhren in ihre in Fig. 140 dargestellte Lage, ordnet den ganzen Apparat, öffnet die Hähne R und r und dann auch den Abflusshahn des Aspirators und zwar in der Art, dass jede Luftblase in 12 bis 15 Secunden eine Röhre passirt. Bei solcher Stellung des Abflusshahnes dauert es 10 bis 12 Stunden, bis der Aspirator sich entleert hat. Man misst alsdann die Höhe des Wasserstandes in der Abflussröhre des Aspirators wie in dem Manometer M, dividirt die Zahl der Millimeter mit 13,5, um den Wasserdruck auf Quecksilberdruck umzurechnen, liest den Barometerstand und den Stand des in den Aspirator reichenden Thermometers ab und berechnet mit Hülfe dieser Zahlen das Volum der durch die Röhren gesogenen Luft, reducirt auf 0^0, 0,76 M. Druck und trockenen Zustand (vergl. §. 198), aus welchem Volum sich dann durch Multiplication der Liter mit 1,2936 auch das Gewicht der Luft ergibt.

Bevor man nun zur Bestimmung des in der Röhre BB', beziehungsweise in beiden Röhren, verbliebenen Aetzbaryts schreitet, befestigt man die Röhren wieder vertical, die Hähne nach unten gerichtet, öffnet erforderlichenfalls die Hähne mit Vorsicht, um bei t gebliebene geringe Luftmengen zu entfernen und liest dann den Flüssigkeitsstand an den Scalen E und E' ab. Man erfährt so, welche Volumveränderung die 125 CC. Barytwasser durch Wasserverdunstung erlitten haben, worauf bei der Berechnung Rücksicht zu nehmen ist.

Mit dem Inhalte der Röhren kann man entweder so verfahren, wie es Pettenkofer vorschreibt, d. h. man kann das durch kohlensauren Baryt getrübte Barytwasser durch Absitzen in geschlossener Flasche sich klären lassen, oder man kann den kohlensauren Baryt abfiltriren. Wählt man letzteres Verfahren, so ist die von A. Müller (vergl. Bd. I. S. 442) beobachtete Thatsache in Betracht zu ziehen, dass das Filtrirpapier Barythydrat zurückhält. Man muss daher stets gleiche Filter anwenden, die Menge Baryt bestimmen, welche beim Durchfiltriren von 125 CC. Barytwasser von der Concentration des beim Versuche ver-

wandten zurückgehalten wird, und dafür eine Correction anbringen. Spring und Roland gaben letzterem Verfahren den Vorzug.

3) Modificationen betreffend das Titriren des Barytwassers.

§. 339.

Während Pettenkofer zum Titriren des Barytwassers Oxalsäure und als Indicator Curcumapapier empfiehlt, geben Spring und Roland (a. a. O. S. 51) der Salzsäure den Vorzug unter Anwendung von Lackmustinctur, und zwar verwenden sie eine Säure, von der 1 CC. 0,010 Grm. Kohlensäure entspricht; auch machen sie darauf aufmerksam (a. a. O. S. 71 ff.), dass Glasgefässe, wenn solche nicht mit Barytwasser ausgespült worden sind, bestimmbare Mengen Baryt in unlöslichen Zustand überführen, weshalb sie nicht allein die Absorptionsröhren, sondern auch die Messpipette erst mit Barytwasser ausspülen und abtropfen lassen, bevor sie angewandt werden. Reiset gibt der Schwefelsäure den Vorzug. Auch Kl. Sondén verwendet solche und zwar von der Verdünnung, dass 1 CC. 1 Mgr. Kohlensäure entspricht. Er empfiehlt *), um den Einfluss atmosphärischer Kohlensäure auf das Barytwasser möglichst auszuschliessen, das Ansaugen der 50 CC., welche titrirt werden sollen, mittelst einer mit schützendem Natronkalkrohr versehenen Pipette. Man entleert in ein Kölbchen, setzt Phenolphtaleïn zu und dann Schwefelsäure bis farblos (vergl. Bd. II. S. 266). Man misst nun in ein anderes Kölbchen eine der eben verbrauchten Säure genau gleiche Menge ab, fügt Phenolphtaleïn und dann wieder 50 CC. des Barytwassers und zwar in der Weise zu, dass man die Spitze der Pipette unter die Oberfläche der Säure bringt. Zu der jetzt rothen Flüssigkeit setzt man nun ganz vorsichtig noch so viel Schwefelsäure, bis die Farbe eben verschwindet und betrachtet die jetzt verbrauchte Säure als die endgültig richtige Zahl. Man erkennt, dass bei dieser Art des Operirens die atmosphärische Luft nur wenige Augenblicke mit der durch Baryt noch schwach alkalischen Flüssigkeit in Berührung kommt. Unter Anwendung dieses Verfahrens erhielt Sondén die Zahlen, welche in der Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 25. S. 478 mitgetheilt und mit den nach Pettersson's Methode erhaltenen in Vergleich gezogen sind.

III. Von Fr. Mohr vorgeschlagenes, von Hlasiwetz und H. v. Gilm angewandtes und geprüftes Verfahren **).

§. 340.

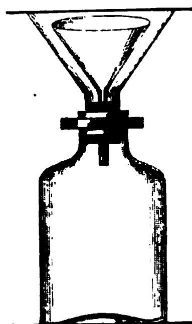
Dasselbe besteht darin, dass man wie bei dem Verfahren von Pettenkofer eine grössere Menge Luft, mindestens 60 Liter, durch

*) Briefliche Mittheilung.

**) Chem. Centralbl. 1857. S. 760.

eine lange, etwas schief gelegte, Glasstücke und klares Barytwasser enthaltende Röhre saugt, den entstandenen kohlensauren Baryt bei Abschluss der Luft abfiltrirt und die Röhre wie den Filterinhalt zuerst mit destillirtem Wasser, welches mit kohlensaurem Baryt gesättigt ist, dann mit ausgekochtem reinem Wasser auswäscht. Schliesslich wird der noch in der Röhre, wie der auf dem Filter befindliche kohlensaure Baryt in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, der Rückstand gelinde geglüht, das Chlor des entstandenen Chlorbaryums nach §. 141. b. α. bestimmt und für je 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Kohlensäure in Rechnung gebracht. — Wie leicht zu ersehen, kann man auch den Barytgehalt der salzsauren Lösung durch Fällung mit Schwefelsäure bestimmen. — Zum Abfiltriren des kohlensauren Baryts bediente sich v. Gilm eines Doppeltrichters (Fig. 141); der Kork hat ausser der Bohrung für den Trichter noch eine seitliche Spalte, um die Luft des äusseren Trichters und der Flasche communiciren zu lassen.

Fig. 141.



Fr. Mohr*) empfahl später als Absorptionsflüssigkeit eine Auflösung von Baryt in Kalilauge. Um sie zu bereiten, bringt man Barytkrystalle in schwache Kalilauge, löst durch Erwärmen und filtrirt von dem stets entstehenden geringen Niederschlage von kohlensaurem Baryt ab. Das klare Filtrat ist somit schon mit kohlensaurem Baryt gesättigt; auch lässt Mohr jetzt keine Glasstücke mehr in die Röhre bringen.

Die Methode lieferte bei den v. Gilm'schen Versuchen sehr übereinstimmende Resultate. Nichtsdestoweniger ist dieselbe, abgesehen von dem nicht ganz zu vermeidenden Einfluss der atmosphärischen Luft beim Filtriren, mit Fehlerquellen behaftet. Filtrirt man nämlich klares Barytwasser bei möglichst vollständigem Luftabschluss durch ein Filter und wäscht mit Wasser aus, bis im Filtrat kein Baryt mehr nachweisbar ist, giesst dann verdünnte Salzsäure auf das Filter und verdampft das so erhaltene Filtrat, so erhält man eine geringe Menge Chlorbaryum, entsprechend der kleinen Menge Baryt, welche das Papierfilter zurückgehalten hatte. Man muss also hierfür und offenbar auch für die Baryt in unlöslichen Zustand überführende Kraft der Glasoberflächen (siehe oben §. 339) entsprechende Correcturen anbringen.

*) Dessen Lehrbuch der Titrirmethode, 5. Aufl. Braunschweig, bei Friedrich Vieweg und Sohn, S. 526.

C. Bestimmung des Sauerstoffes und Stickstoffes.

§. 341.

Wie oben erwähnt, sollen die Methoden zur genauen Bestimmung des Sauerstoffes und somit auch des Stickstoffgehaltes der atmosphärischen Luft, auf welche ich bereits Bd. II. S. 753 hingewiesen habe, hier nicht besprochen werden. Wer sich damit beschäftigen will, muss sich nicht allein mit den betreffenden Originalabhandlungen genau bekannt machen, sondern sich auch in der Gasanalyse ausgebildet haben, wozu namentlich die Werke von R. Bunsen*), W. Hempel**), Cl. Winkler***) treffliche Hülfsmittel abgeben.

Ich theile hier nur die zur annähernden Bestimmung des Sauerstoffes geeignete Methode von Liebig†) mit, welche genügt, wenn es sich darum handelt, den Sauerstoffgehalt der Luft in mehr oder weniger geschlossenen Räumen mit einer Genauigkeit bis auf 0,1 oder 0,2 Volumprocent in kurzer Zeit und ohne complicirten Apparat zu bestimmen.

Das Liebig'sche Verfahren gründet sich auf die von Chevreul und von Döbereiner gemachte Beobachtung, dass Pyrogallussäure in alkalischen Lösungen ein mächtiges Bestreben hat, Sauerstoff zu absorbiren.

1. Man füllt eine 30 CC. fassende, in $^1/_5$ oder $^1/_{10}$ CC. getheilte starke Messröhre zu $^2/_3$ mit der zu untersuchenden Luft. Der übrige Theil der Röhre ist mit Quecksilber gefüllt und durch solches gesperrt. Letzteres befindet sich in einem hohen, oben erweiterten Cylinder (siehe Fig. 142).

2. Man misst das abgeschlossene Luftvolumen (§. 12). — Soll in demselben die Kohlensäure bestimmt werden, was nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit geschehen kann, wenn die Quantität derselben einige Procente beträgt, so trocknet man zunächst die Luft durch eine eingebrachte Chlorcalciumkugel (§. 16) und misst erst dann. Soll die Kohlensäure nicht bestimmt werden, so bleibt diese Operation weg. — Man bringt nun mit Hülfe einer Pipette mit aufwärts gekrümmter Spitze (Fig. 143) $^1/_{40}$ bis $^1/_{50}$ des Volumens der Luft Kalilauge von 1,4 specif.

*) Gasometrische Methoden von Rob. Bunsen, 2. Aufl. Braunschweig, bei Friedrich Vieweg und Sohn, 1877.

**) Walther Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase, Braunschweig, bei Friedrich Vieweg und Sohn, 1880.

***) Clemens Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse. Freiberg, bei J. G. Engelhardt, 1885.

†) Annal. der Chem. u. Pharm. 77. 107.

Gewicht *) (1 Thl. trockenes Kalihydrat auf 2 Thle. Wasser) in die Messröhre, vertheilt durch rasches Auf- und Niederbewegen derselben die Kalilauge über die ganze innere Fläche der Röhre (Bd. II. S. 51) und liest, wenn keine Raumverminderung mehr erfolgt, die Volumabnahme ab. War die Luft vorher durch Chlorcalcium getrocknet, so gibt das verschwundene Luftvolumen die Kohlensäuremenge in der Luft an, im anderen Falle deswegen nicht, weil die starke Kalilauge Wasserdampf absorbirt.

3. Nachdem die Kohlensäure entfernt ist, bringt man in dieselbe Röhre, vermittelst einer zweiten ähnlichen Pipette, eine Auflösung von Pyrogallussäure, welche 1 Grm. Pyrogallussäure in 5 bis 6 CC. Wasser enthält,. und zwar die Hälfte von dem Volumen der Kalilauge. Man verfährt wie vorher bei der Bestimmung der Kohlensäure, d. h. man sucht durch Schütteln die gemengten Flüssigkeiten auf der inneren Oberfläche der Messröhre zu verbreiten, und misst sodann, wenn keine Absorption mehr wahrgenommen wird, die Menge des zurückgebliebenen Stickstoffes.

Fig. 142.

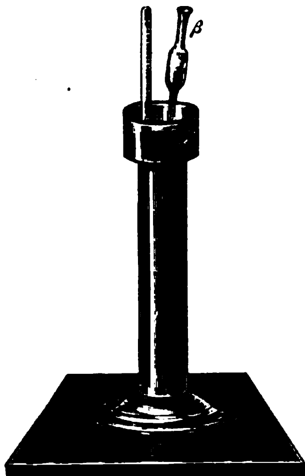


Fig. 143.



4. Durch die Mischung der Pyrogallussäure-Lösung mit der Kalilauge wird diese verdünnt, und es entsteht ein Fehler durch die Veränderung ihrer Tension; aber derselbe ist so klein, dass er ohne bestimmbaren Einfluss auf das Resultat ist. Er lässt sich übrigens leicht beseitigen, wenn man nach der Absorption des Sauerstoffgases ein dem Wassergehalt der Pyrogallussäure-Lösung entsprechendes Stückchen festes Kalihydrat in die Röhre bringt.

5. Eine Ungenauigkeit geht ferner bei dem beschriebenen Verfahren daraus hervor, dass, wegen der Adhäsion der Flüssigkeiten an den Wänden der Messröhre, die Gasvolumina nicht absolut genau abgelesen werden können. Bei vergleichenden Analysen lässt sich der Einfluss dieser Fehlerquelle ziemlich vollständig beseitigen, wenn man nahezu gleiche Luftvolumina der Analyse unterwirft **).

*) Es sind dies die Mengen und Concentrationsverhältnisse der Kalilauge und Pyrogallussäurelösung, wie solche Liebig empfohlen hat; selbstverständlich können dieselben auch etwas abgeändert werden, siehe 6.

**) Es ist bereits Bd. II. S. 224 angeführt worden, dass Bunsen (dessen gasometrische Methoden, 2. Aufl., S. 94) die Pyrogallussäure zur Absorption des Sauerstoffes in der Weise anwendet, dass er eine Papiermachékugel mit einer alkalischen concentrirten Lösung von pyrogallussaurem Kali tränkt, die-

6. Das Volumen des Stickstoffes wird endlich unter Umständen dadurch um ein Geringes zu hoch gefunden werden, dass sich — wie Calvert, Cloëz und Boussingault gezeigt haben — bei der Einwirkung von Kalilauge auf Pyrogallussäure etwas Kohlenoxyd bilden kann, welches mit dem Stickgas unabsorbirt bleibt. Ich habe absichtlich gesagt: bilden kann, denn nach W. Hempel*) findet dies z. B. in dem Falle nicht statt, wenn man ein Volumen einer 25procentigen Lösung von Pyrogallussäure mit sechs Volumtheilen einer etwa 60procentigen Aetzkalilösung mischt.

7. Die Uebereinstimmung und annähernde Genauigkeit der Resultate der beschriebenen Methode ist trotz der genannten kleinen Fehlerquellen befriedigend. Bei elf Analysen, welche v. Liebig angeführt hat, sind die grössten Schwankungen im Sauerstoffgehalt 20,75 bis 21,03. Die angeführten Zahlen drücken das Resultat aus wie es gefunden wurde, ohne alle Correctionen.

---

selbe, befestigt an einem Platindraht, in das Gasgemenge einschiebt und diese Operation erforderlichenfalls wiederholt. Durch diese Art der Anwendung wird die in 5. genannte Fehlerquelle beseitigt.

*) Bericht der Deutsch. chem. Gesellsch. Bd. 18. S. 278.

DRITTE ABTHEILUNG.

ÜBUNGSAUFGABEN.

Ich habe im Folgenden 60 Uebungsbeispiele mitgetheilt, welche mir zur Erlernung der Theorie und Praxis der quantitativen chemischen Analyse besonders geeignet scheinen. Es sind fast genau dieselben, welche ich seit Jahren in meinem Laboratorium vorgelegt habe; ich kann es daher mit Zuversicht aussprechen, dass sie alle gut ausführbar sind, sowie dass sich die Reihenfolge der Aufgaben praktisch bewährt hat. Ein Blick auf den Abschnitt belehrt, dass schon bald zwischen die Aufgaben aus der Gewichtsanalyse einzelne aus der Maassanalyse eingeschoben sind. Durch diesen Wechsel wird die Einförmigkeit der gewichtsanalytischen Operationen auf eine nützliche Weise unterbrochen, — dem übereilten Arbeiten, wozu anhaltendes Operiren auf maassanalytischem Wege Anfänger leicht verlockt, wirksam vorgebeugt, — die Erkenntniss rechtzeitig geweckt, dass auf dem Gebiete der Analyse sehr verschiedene Wege zum Ziele führen können, und der Geist angeregt zur Vergleichung und kritischen Beurtheilung der verschiedenen Methoden.

Bei der Auswahl der Beispiele hatte ich zunächst im Auge, dass die meisten, namentlich aber die ersteren, eine absolut genaue Controle der Resultate zulassen. Diese Sache ist für den die Analyse Erlernenden von höchstem Belang, da bei dem Betreiben der quantitativen Analyse ein gewisses Selbstvertrauen vor Allem erweckt werden muss. Ein solches in dem Sinne, wie ich es meine, kann aber auf keine andere Weise entstehen, als wenn man sich selbst zu überzeugen vermag, in wie weit die gefundenen Resultate mit der Wahrheit übereinkommen.

Eine völlig genaue Controle ist aber nur dann möglich, wenn der Analysirende die zu untersuchende Substanz aus den abgewogenen Bestandtheilen selbst zusammensetzt, oder wenn er reine Salze von bekannter Zusammensetzung untersucht. — Erst wenn sich der Schüler bei der Analyse solcher Substanzen das nöthige Selbstvertrauen erworben hat, lasse ich ihn zur Analyse von Mineralien oder Industrieproducten übergehen, bei denen eine so scharfe Controle nicht möglich ist.

Der zweite Punkt, auf den ich mein Augenmerk richtete, war der, dass in den Beispielen sowohl alle wichtigeren analytischen Methoden

als auch die wichtigsten Körper vorkommen sollten, damit die Schüler, bei Zugrundelegung der Beispiele, Gelegenheit hätten, mit der quantitativen Analyse möglichst allseitig vertraut zu werden. — Diesen Gesichtspunkt ins Auge fassend, wird man es natürlich finden, dass ich die betreffenden Körper nicht immer nur nach der einfachsten Methode analysiren lasse.

Die Aufgaben in der Elementaranalyse organischer Körper sind deswegen minder zahlreich, weil bei dieser weit weniger Mannigfaltigkeit ist, als bei der Analyse unorganischer Körper, und weil man jene somit besser erlernt, wenn man eine und dieselbe Substanz mehrmals analysirt (so lange, bis man mit dem Resultate ganz zufrieden sein kann), als wenn man stets neue Substanzen wählt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass es nicht gerade meine Meinung ist, dass Jeder sämmtliche Beispiele durchmachen müsse; denn es hängt natürlicher Weise von der individuellen Begabung ab, wie lange Jemand braucht, um ein guter Analytiker zu werden, und ein solcher kann man sein, wenn man auch noch nicht alle Körper bestimmt und alle Methoden angewandt hat. — Davor glaube ich jedoch warnen zu müssen, dass man etwaigem Drange, Neues zu erforschen, nicht zu früh nachgibt, ich meine nicht eher, als bis man, wie in der Chemie überhaupt, so auch namentlich in der praktischen Analyse, einigermaassen fest ist. Solche Sprünge im Studium, die ich häufig zu beobachten Gelegenheit hatte, haben immer schlimme Folgen, denn Gebäude auf hohlem Grunde haben keine Dauer.

Beispiele.

A. Einfache Bestimmungen auf gewichtsanalytischem Wege, zur Erlernung der gewöhnlicheren analytischen Operationen.

1. Eisen.

Wäge auf einem Uhrglase etwa 0,3 Grm. feinen Klavierdraht, löse ihn in der gewöhnlichen verdünnten Salzsäure von etwa 1,12 specif. Gew., welcher man etwa 1 Thl. Wasser zugesetzt hat.

Die Auflösung wird unter Erwärmen in einem mittelgrossen Becherglase vorgenommen, welches mit einem Uhrglase bedeckt wird. — Wenn sie erfolgt ist, fügt man etwas Salpetersäure zu, erhitzt zum beginnenden Sieden und setzt dann nochmals etwas Salpetersäure zu, um zu erkennen, ob alles Eisen als Chlorid vorhanden ist (andernfalls müsste noch etwas Salpetersäure zugesetzt werden). Man bringt nun die Lösung in eine mässig grosse Porzellanschale, spült das Becherglas und das Uhrglas ab, verdünnt, erhitzt die 200 bis 300 CC. betragende Lösung zum beginnenden Sieden, setzt Ammon in mässigem Ueberschuss zu, filtrirt durch ein mit Salzsäure ausgezogenes Filter etc. (vergl. §. 113. 1.a). Nach dem Wägen löse man das Eisenoxyd, da es meist eine geringe, theils aus dem Siliciumgehalt des Eisens stammende, theils aus den Glasgefässen aufgenommene Menge Kieselsäure enthält, durch Digestion mit rauchender Salzsäure, unter Zusatz einiger Tropfen Zinnchlorür, verdünne mit Wasser, filtrire auf ein kleines Filterchen ab, glühe und wäge. Das Gewogene, welches von weisser Farbe sein muss (eine rothe würde ungelöst gebliebenes Eisenoxyd erkennen lassen), ist die Kieselsäure sammt der Asche des grösseren und des kleineren Filters.

Das Aufschreiben geschieht am besten so, wie ich es im folgenden Beispiele ein- für allemal (und absichtlich an einem ein wenig complicirteren Beispiel) angebe:

Uhrglas + Eisen	. . . . . .	10,3192 Grm.
„ leer	. . . . .	9,9750 „
Eisen	. . . . . .	0,3442 Grm.

Tiegel + Eisenoxyd + Kieselsäure + Filterasche .	17,0703 Grm.
Tiegel leer	16,5761 „
	0,4942 Grm.
Asche des grösseren Filters	0,0008 „
Eisenoxyd + Kieselsäure	0,4934 Grm.
Tiegel + Kieselsäure + Asche beider Filter . . .	16,5809 Grm.
Tiegel leer	16,5761 „
	0,0048 Grm.
Asche der Filter	0,0014 „
Kieselsäure	0,0034 Grm.

0,4934 — 0,0034 = 0,4900 Eisenoxyd = 0,343 Eisen
= 99,65 Proc.

2. Essigsaures Bleioxyd.

Bleioxydbestimmung. Die in einem Porzellanmörser zerriebenen trockenen und unverwitterten Krystalle presse zwischen Fliesspapier, bis erneute Blätter nicht mehr feucht werden.

a. Wäge etwa 1 Grm. ab, löse in etwa 100 CC. Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und verfahre genau nach §. 116. 1. a.

b. Wäge etwa 1 Grm. ab, löse in etwa 50 CC. Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure und verfahre genau nach §. 116. 3. a. α.

PbO	111,50 . . .	58,84
$C_4H_3O_3$ . . .	51,00 . . .	26,91
3 aq.	27,00 . . .	14,25
	189,50	100,00

3. Arsenige Säure.

Löse etwa 0,2 Grm. reine arsenige Säure in Stückchen in einer etwa 500 CC. fassenden Kochflasche in etwas Natronlauge durch Digestion auf dem Wasserbade auf, verdünne mit Wasser, füge Chlorwasserstoffsäure zu bis zum Vorwalten, fülle dann die Flasche mit destillirtem Wasser fast voll, leite unter Abschluss der Luft und ohne zu erwärmen Schwefelwasserstoffgas ein, bis dasselbe vorwaltet, und verfahre im Uebrigen nach §. 127. 4. a. — Man wende beim Trocknen des Papierfilters ein Wägegläschen an.

As . . .	75 . . .	75,76
O_3 . . .	24 . . .	24,24
	99	100,00

4. Kalialaun.

Thonerdebestimmung. Presse reinen zerriebenen Kalialaun zwischen Fliesspapier, wäge etwa 2 Grm. ab, löse in etwa 300 CC. Wasser und bestimme die Thonerde genau nach §. 105. a.

KO	47,13	9,93
Al_2O_3	51,50	10,85
$4SO_3$	160,00	33,71
$24HO$	216,00	45,51
	474,63	100,00

5. Saures chromsaures Kali.

Bestimmung der Chromsäure.

a. Schmelze reines saures chromsaures Kali bei gelinder Hitze, wäge etwa 0,4 bis 0,6 Grm. ab, löse in einer Porzellanschale in Wasser, reducire mit Salzsäure und Alkohol, verjage letzteren durch Erhitzen auf dem Wasserbade, verdünne den Rückstand mit etwa 200 CC. Wasser und verfahre überhaupt zur Bestimmung des Chroms genau nach §. 130. I. a. α.

b. Wäge weiter ungefähr 0,2 Grm. ab, löse in Wasser und fälle die etwa 100 CC. betragende Flüssigkeit mit salpetersaurem Quecksilberoxydul (§. 130. I. a. β). Die Fällung führt man am besten in Siedehitze aus, das Auswaschen mit heissem Wasser, dem etwas salpetersaures Quecksilberoxydul zugesetzt ist.

KO	47,13	31,93
$2CrO_3$	100,48	68,07
	147,61	100,00

6. Chlornatrium.

Chlorbestimmung. Entwässere reines Chlornatrium durch Erhitzen im Platintiegel (vergl. Bd. I. Seite 468), löse ungefähr 0,4 Grm. in etwa 150 CC. Wasser und bestimme das Chlor nach §. 141. I. a.

Na	23,04	39,38
Cl	35,46	60,62
	58,50	100,00

B. Vollständige Analysen von Salzen auf gewichtsanalytischem Wege, Berechnung ihrer Formeln aus den erhaltenen Resultaten.

(§. 202 u. 203.)

7. Kohlensaurer Kalk.

Erhitze reinen kohlensauren Kalk in Pulverform (sei es reinen Kalkspath oder künstlich dargestellten kohlensauren Kalk) in einem Platintiegel gelinde.

a. *Kalkbestimmung.* Löse in einem zu bedeckenden Becherglase etwa 1 Grm. kohlensauren Kalk in verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Wasser, erwärme gelinde, bis die Kohlensäure entwichen ist, verdünne erforderlichen Falles auf etwa 300 CC. und bestimme den Kalk nach §. 103. 2. b. α.

Zur Controle führe den kohlensauren Kalk dann in schwefelsauren Kalk über und wäge ihn auch als solchen. Man bringt ihn zu dem Behufe in eine gewogene Platinschale, löst unter Bedecken der Schale mit einem Uhrglase in stark verdünnter Salzsäure, spritzt das Uhrglas ab und verfährt nach §. 103. 1. b.

b. *Kohlensäurebestimmung.* Bestimme in etwa 0,8 Grm. die Kohlensäure nach §. 139. II. c.

CaO	28	56,00
CO_2	22	44,00
	50	100,00

8. Kupfervitriol.

Derselbe soll ganz vollständig analysirt werden.

Die reinen Krystalle zerreibe im Porzellanmörser und presse zwischen Fliesspapier.

a. *Bestimmung des Krystallwassers.* Wäge eine Kugelröhre leer, bringe so viel Kupfervitriol in die Kugel, dass dieselbe halb gefüllt ist*), wäge sie wieder, lege sie quer durch ein Luftbad, in dessen Wänden Oeffnungen sind (Bd. I. S. 60, Fig. 38) und verfahre nach §. 29 unter Anwendung eines getrockneten Luftstromes. Wenn bei 120 bis 140° C. kein Wasser mehr entweicht, und wiederholte Wägungen der Kugelröhre

*) Das Füllen geschieht, indem man in den einen Röhrenansatz einen mit Papier umwickelten Glasstab bis zur Kugel einschiebt, dann durch die andere Röhre einfüllt. Nachdem man die Kugelröhre wieder in wagerechte Richtung gebracht und aufgeklopft hat, zieht man den Glasstab heraus und reinigt die Röhrenansätze, wenn nöthig, mittelst einer Federfahne.

constante Resultate geliefert haben, ist die Gewichtsabnahme der Kugelröhre gleich dem Krystallwasser des Kupfervitriols. — Statt der Kugelröhre kann man auch eine gewöhnliche weitere Glasröhre anwenden, den Kupfervitriol in einem Schiffchen in diese schieben und darin wie angegeben erhitzen. Um zu verhüten, dass der entwässerte Kupfervitriol während des Wägens Wasser anzieht, schiebt man das Schiffchen in eine kleine, mit einem leichten Glasstopfen oder auch mit einem Kork verschlossene Röhre, welche vorher und nachher mitgewogen wird, und die man zweckmässig mit einem Draht in der Art in der Nähe des Stopfens umschlingt, dass die Enden des Drahtes Füsschen bilden. Es wird hierdurch Drehung der Röhre um ihre Achse und somit Herausfallen des Schiffcheninhaltes verhindert. Man beachte, dass das Thermometer bis zur richtigen Tiefe in das Luftbad eingeschoben wird, auf dass es die Temperatur des Kupfervitriols richtig anzeige.

b. *Bestimmung des Halhydratwassers.* Setze denselben Versuch weiter fort, während die Temperatur auf 250 bis 260° C. erhalten wird. Die hierbei erfolgende Gewichtsabnahme gibt die Menge des fester gebundenen Halhydratwassers an. — Um die Temperatur so hoch zu steigern, muss man sich bei schwachem Gasdruck zweier Lampen bedienen.

c. *Bestimmung der Schwefelsäure.* Eine neue Portion des Kupfervitriols (etwa 1,5 Grm.) löse in ungefähr 200 CC. Wasser und bestimme die Schwefelsäure nach §. 132. I. 1.

d. *Bestimmung des Kupferoxyds.* Etwa 1,5 Grm. löse in ungefähr 200 CC. Wasser und bestimme das Kupferoxyd nach §. 119. 1. a. mittelst reiner Kalilauge.

Cu O	39,70	31,83
SO_3	40,00	32,08
HO	9,00	7,22
4 aq.	36,00	28,87
	124,70	100,00

9. Krystallisirtes phosphorsaures Natron.

a. *Bestimmung des Krystallwassers.* Man wägt einen Platintiegel mit etwa 4 Grm. Quarzsand, den man zuvor bei Luftzutritt gut ausgeglüht hat, bringt ungefähr 1 Grm. des zerriebenen und zwischen Fliesspapier gepressten phosphorsauren Natrons hinzu und erhitzt bei 100° bis zu constantem Gewicht. Der Gewichtsverlust ist gleich dem Gehalte an Krystallwasser.

b. *Bestimmung des Constitutionswassers,* durch Glühen des in a. gewonnenen Rückstandes.

c. *Bestimmung der Phosphorsäure.*

α. Nach §. 134. b. α, unter Anwendung von etwa 1,0 bis 1,5 Grm. phosphorsauren Natrons, welche man in ungefähr 200 CC. Wasser löst.

β. Nach §. 134. b. *β*, unter Anwendung von etwa 0,5 Grm. phosphorsauren Natrons, welche in 40 bis 50 CC. Wasser gelöst werden. Vergleiche auch §. 309. *α*. aa.

d. *Bestimmung des Natrons.* Man verfahre mit etwa 1,5 Grm. phosphorsauren Natrons, welche in ungefähr 150 CC. Wasser gelöst werden, nach §. 135. d. *β*. — Nach Abscheidung des Silberüberschusses durch Salzsäure ist die Flüssigkeit zunächst in einer Porzellanschale wiederholt mit Salzsäure zur Trockne zu verdampfen, um alle Salpetersäure auszutreiben. Wenn dies geschehen, löst man den Rückstand in wenig Wasser, bringt die Lösung in eine Platinschale und wägt das Chlornatrium in dieser, vergl. §. 98. 3.

Hat das Wägen etwas lange gedauert, so zieht das Chlornatrium leicht ein wenig Wasser an und man erhält ein um ein Geringes zu hohes Gewicht. Man erhitzt daher zweckmässig nach geschehener Wägung nochmals, lässt im Exsiccator erkalten, bringt das bei der ersten Wägung gefundene Gewicht auf die eine Wagschale, stellt die das Chlornatrium enthaltende Schale auf die andere, beendigt nun die Wägung rasch und findet so das genaue Resultat.

PO_5	71,00	19,83
2 NaO	62,08	17,34
HO	9,00	2,51
24 aq.	216,00	60,32
	358,08	100,00

10. Chlorsilber.

Glühe etwa 2 Grm. reines geschmolzenes Chlorsilber in einem Strome reinen trockenen Wasserstoffgases*) bis zu vollständiger Zersetzung und wäge das erhaltene Silber. Die Glühung kann in einer leichten Kugelröhre, einer in geeigneter Weise gebogenen Glasröhre, einem in eine Glasröhre eingeschobenen Porzellanschiffchen oder einem Porzellantiegel mit durchbohrtem Deckel ausgeführt werden (§. 115. 4. a).

Das Chlor wird aus der Differenz bestimmt.

Ag	107,93	75,27
Cl	35,46	24,73
	143,39	100,00

11. Zinnober.

Zerreibe fein und trockene, zweckmässig in einem Wägegläschen, bei 100° C.

*) Zur völligen Reinigung und Trocknung des aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffgases leitet man dasselbe zweckmässig durch 3 Waschflaschen, von denen die erste durch Schwefelsäure angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali, die zweite Kali- oder Natronlauge, die letzte reine concentrirte Schwefelsäure enthält.

a. *Schwefelbestimmung.* Etwa 0,5 Grm. behandle nach §. 148. II. A. 2. a. β. (Bd. I. S. 511). Die Operation ist im Freien oder unter einem guten Dunstabzug auszuführen. Man bringe den Zinnober in eine kleine Kochflasche, füge das gleiche bis doppelte Volum chlorsaures Kali zu und dann so viel Wasser, dass sich der grösste Theil des chlorsauren Kalis löst.

Ist dies geschehen, so füge man allmählich und unter häufigem Umschütteln etwa 25 CC. verdünnte Salzsäure zu, lasse 12 bis 24 Stunden stehen und erwärme schliesslich noch gelinde auf dem Wasserbade. Man erhält so eine vollständige Lösung ohne Abscheidung von Schwefel. Bevor man die entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällt (§.132. I. 1), ist der grösste Theil der freien Salzsäure mit Ammon abzustumpfen und die Flüssigkeit auf etwa 200 CC. zu verdünnen.

b. *Quecksilberbestimmung.* Löse etwa 0,5 Grm. wie zuvor, verdünne, lasse an einem gelinde warmen Orte stehen, bis der Geruch nach Chlor ziemlich verschwunden, filtrire, wenn nöthig, füge Ammon im Ueberschuss zu, erwärme längere Zeit gelinde, füge Salzsäure zu, bis sich der entstandene weisse Niederschlag von Quecksilberchlorid-Quecksilberamid wieder gelöst hat, und fälle dann aus der nun nicht mehr nach Chlor riechenden, etwa 400 CC. betragenden Lösung das Quecksilber als Sulfid mittelst Schwefelwasserstoffgases (§. 118. 3).

Hg . . .	100,00 . . .	86,21
S	16,00 . . .	13,79
	116,00	100,00

12. Krystallisirter Gyps.

Wähle reinen natürlichen krystallisirten Gyps, zerreibe und trockene, wenn nöthig, im Exsiccator (§. 27).

a. *Wasserbestimmung.* Man erhitze 1 bis 2 Grm. im Platin- oder Porzellantiegel zum schwachen Glühen und bestimme den Gewichtsverlust, vergl. §. 35. a. α. und §. 73. a.

b. *Schwefelsäure- und Kalkbestimmung.* Man verfahre mit etwa 1 Grm. nach §. 132. II. b. α. (Bd. I. S. 398). — Um den Schmelzkuchen bequem aus dem Platintiegel zu bringen, lässt man diesen vollständig erkalten, erhitzt ihn dann bei abgenommenem Deckel, bis der Rand des Kuchens anfängt zu schmelzen, lässt wieder erkalten, bringt so viel Wasser in den Tiegel, dass der Schmelzkuchen vollkommen bedeckt ist und erwärmt ein wenig. Der Kuchen löst sich dann sofort los (Stöckmann).

CaO . . .	28 . . .	32,56
SO_3 . . .	40 . . .	46,51
2aq. . . .	18 . . .	20,93
	86	100,00

C. Trennung von je zwei Basen oder Säuren, sowie Bestimmungen auf maassanalytischem Wege.

13. Trennung des Eisens von Mangan.

Löse etwa 0,2 Grm. feinen Klavierdraht und etwa eben so viel reines, zuvor geglühtes Manganoxyduloxyd (Darstellung siehe §. 109. 1. a.) in Salzsäure, erhitze mit etwas Salpetersäure und trenne beide, nachdem man die Lösung auf etwa 500 CC. verdünnt hat, nach §. 160. 3. a. (82). — Filtrat und Waschwasser concentrirt man auf etwa 200 CC., fällt das Mangan mit kohlensaurem Ammon und wägt es als Oxyduloxyd (Methode von Tamm, §. 160. 2. b. (81). — In dem durch Abdampfen concentrirten Filtrate bestimmt man etwa darin noch vorhandene geringe Mengen von Mangan mit Brom und Ammon (Bd. II. S. 670 unten). Ein etwa erhaltener Niederschlag kann direct geglüht und als Oxyduloxyd gewogen werden.

14. Maassanalytische Bestimmungen mit Chamäleonlösung.

a. *Feststellung des Gehaltes der Chamäleonlösung* mit metallischem Eisen (feinem Klavierdraht), von dem etwa 1 Grm. in verdünnter Schwefelsäure zu lösen ist (§. 112. 2. a. Bd. I. S. 274). Ich bemerke dabei, dass es besser ist, nur ausgekochtes destillirtes Wasser, nicht aber das öfters noch Kohlenwasserstoffe enthaltende Sperrwasser in die Kochflasche *a* zurücksteigen zu lassen.

b. *Bestimmung des Procentgehaltes von Oxalsäure.* Wäge 1 bis 2 Grm. zwischen Fliesspapier abgepresster, reiner Oxalsäure ab, löse in Wasser, verdünne auf 250 CC. und titrire je 50 CC. nach §. 112. 2. a. *α*. cc. (Bd. I. S. 277).

c. *Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes in schwefelsaurem Eisenoxydulammon.* Löse 12 Grm. des abgepressten Salzes in Wasser unter Zusatz von etwas reiner verdünnter Schwefelsäure, verdünne auf 500 CC. und bestimme in je 50 CC. den Gehalt:

α. In mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung des Salzes (Bd. I. S. 280 *β*).

β. In mit Salzsäure angesäuerter Lösung, somit nach Zusatz von etwa 30 CC. Salzsäure von 1,12 (Bd. I. S. 281 *γ*).

γ. In mit Salzsäure wie in *β*. angesäuerter Lösung unter Zusatz von 20 CC. einer Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul, welche im Liter 200 Grm. Salz enthält. Durch diesen Zu-

satz wird der störende Einfluss der Salzsäure beseitigt (F. Kessler, Cl. Zimmermann).

δ. In mit Salzsäure wie in β. angesäuerter Lösung unter Zusatz von 10 bis 20 CC. einer kalt gesättigten Chlorbleilösung (N. W. Thomas.)

FeO	36,00 . . .	18,36
NH_4O . . .	26,04 . . .	13,28
$2SO_3$	80,00 . . .	40,81
6 aq.	54,00 . . .	27,55
	196,04	100,00

15. Maassanalytische Bestimmung des Eisens mit Zinnchlorür.

Man erwärme etwa 5 Grm. fein zerriebenen, bei 100° C. getrockneten und nach dem Abwägen mässig geglühten Brauneisensteins mit starker Salzsäure bis zu vollständiger Lösung des Eisenoxyds, füge, wenn nöthig, etwas chlorsaures Kali zu, erhitze dann, bis alles freie Chlor entfernt ist, verdünne, filtrire, bringe die Lösung auf 250 oder auf 500 CC. und mische sie durch Schütteln.

In 50 resp. 100 CC. der Lösung bestimme das Eisen mittelst Zinnchlorürs nach §. 113. 3. b. α. (Bd. I. S. 288).

16. Bestimmung der Salpetersäure im salpetersauren Kali.

a. Man erhitze reinen Kalisalpeter, nicht bis zum Schmelzen, und bringe ihn in ein trockenes, gut verschlossenes Röhrchen.

In 0,2 bis 0,3 Grm. bestimme man den Gehalt an Salpetersäure nach §. 149. II. d. β. (Bd. I. S. 521).

KO . . .	47,13 . . .	46,58
NO_5 . . .	54,04 . . .	53,42
	101,17	100,00

b. Zur Controle führe auch eine Bestimmung der Salpetersäure nach §. 149. II. a. β. durch Glühen mit Quarzpulver aus, vergl. auch §. 320.

17. Trennung der Magnesia von Natron.

Wäge etwa 0,2 Grm. reine, frisch geglühte Magnesia (welche durch Glühen von reiner oxalsaurer Magnesia leicht zu erhalten ist, die aber der Sicherheit wegen zweckmässig noch mit siedendem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen nochmals geglüht wird) und etwa 0,3 Grm. reines, scharf getrocknetes Chlornatrium ab, löse in verdünnter Salzsäure unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses, und trenne

mit phosphorsaurem Ammon (§. 153. B. 4. b, — Bd. I. S. 550). Da es wichtig ist, letzteres zur Ausfällung nur in geringem Ueberschuss zuzusetzen, wendet man eine Lösung von bekanntem Gehalt an und berechnet die zuzusetzende Menge. Aus dem Filtrat entfernt man die Phosphorsäure mittelst Eisenchlorids (Bd. I. S. 550. b. α).

18. Trennung des Kalis von Natron.

Nimm zerriebenes krystallisirtes weinsteinsaures Natronkali (Seignettesalz), presse es, wäge etwa 1,5 Grm. ab, erhitze in einem Platintiegel zuerst gelinde, später einige Zeit hindurch bis zum gelinden Glühen. Der kohlige Rückstand wird mit Wasser vollständig ausgezogen, der abfiltrirte und ausgewaschene Rückstand vorsichtig eingeäschert und der Rückstand neuerdings mit Wasser ausgezogen. Die vereinigten alkalischen Filtrate säuert man mit Salzsäure an, verdampft die Flüssigkeit in einer gewogenen Platinschale und wägt die Chloralkalimetalle (§. 97. 3). Man trennt Kali und Natron dann durch Platinchlorid (§. 152. a., Bd. II. S. 292 und Bd. II. S. 706, letzter Absatz), wägt das Kaliumplatinchlorid und berechnet das Chlornatrium, beziehungsweise Natron aus der Differenz.

KO	47,13	16,70
NaO	31,04	11,00
$C_8H_4O_{10}$	132,00	46,78
8 aq.	72,00	25,52
	282,17	100,00

19. Maassanalytische Bestimmung des Chlors in Chlormetallen und indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons im Seignettesalz.

a. Bereitung und Prüfung der Silberlösung (§. 141. I. b. α, — Bd. I. S. 467).

b. Maassanalytische Bestimmung des Chlorgehaltes der wie in Nr. 18 dargestellten und gewogenen Chloralkalimetalle und somit indirecte Bestimmung des Kalis und Natrons im Seignettesalz (Berechnung siehe §. 200. a, — Bd. II. S. 130).

20. Acidimetrie.

a. Darstellung von Normalsalzsäure und Normalnatronlauge (§. 215. I, — Bd. II. S. 251).

b. Prüfung der Richtigkeit der Normalsalzsäure mit reinem kohlensaurem Natron und mit Kalkspath (§. 215. II, — Bd. II. S. 258).

c. Darstellung von Normalschwefelsäure mit Hülfe der als richtig erkannten Normalnatronlauge.

d. Ermittelung des Gehaltes einer verdünnten Schwefelsäure durch Bestimmung ihres specifischen Gewichtes und zwar a) mittelst des Pyknometers (§. 209.a, — Bd. II. S. 204 oder §. 278, — Bd. II. S. 617), b) mittelst des Aräometers und c) mittelst der Mohr'schen Wage (Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 233). Berechnung §. 214. I. a, — Bd. II. S. 242.

e. Bestimmung des Gehaltes derselben verdünnten Schwefelsäure mittelst Normalnatronlauge (§. 215. III. a, — Bd. II. S. 259), unter Anwendung verschiedener Indicatoren (§. 215. 6, — Bd. II. S. 264 bis 267). Vergl. auch Thomson (Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 222).

f. Bestimmung des Gehaltes eines Essigs (§. 215. III. a und b. 3, — Bd. II. S. 259 und S. 261). — Bei farblosen oder wenig gefärbten Essigen ist Phenolphtaleïn ein besonders empfehlenswerther Indicator.

g. Bestimmung der Gesammtweinsteinsäure in Weinstein, nach der Methode von Goldenberg, Geromont u. Cie. (Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 270.)

Erhitze genau 3 Grm. der fein gepulverten Substanz mit 30 bis 40 CC. Wasser und 2 bis 2,5 Grm. kohlensaurem Kali 10 bis 20 Minuten lang unter öfterem Umrühren zum Kochen, bringe nach einigem Abkühlen die gesammte Flüssigkeit (welche nunmehr alle Weinsteinsäure als neutrales weinsteinsaures Kali enthält) in einen 100 CC. fassenden Messkolben oder Messcylinder, lasse völlig erkalten, fülle den Kolben oder Cylinder bis zur Marke an, schüttele um und filtrire nach einigem Stehen durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. Hierauf dampfe 50 CC. des Filtrates auf 10 CC. ein, versetze zur Umwandlung des neutralen weinsteinsauren Kalis in saures weinsteinsaures Kali mit 2 CC. Eisessig, füge 100 bis 120 CC. mindestens 95procentigen Alkohols zu, rühre stark um und filtrire nach kurzem Stehen ab. Der Rückstand wird mit 95procentigem Alkohol ausgewaschen, bis die ablaufende Waschflüssigkeit nach dem Verdünnen mit Wasser keine saure Reaction mehr zeigt. Der noch feuchte Niederschlag wird sammt dem Filter in die Porzellanschale zurückgebracht und unter Umrühren mit Wasser zum Kochen erhitzt. Man titrirt nun diese Flüssigkeit mit Normalnatronlauge unter Anwendung von Lackmustinctur oder Phenolphtaleïn. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter mit 10 multiplicirt ergibt direct den Procentgehalt der angewandten Substanz an Weinsteinsäurehydrat, denn sie bezieht sich ja auf 1,5, also auf die $^2/_{100}$ Aequivalent Weinsteinsäurehydrat entsprechende Menge, welche in Form von Weinstein 10 CC. Normalnatronlauge in Anspruch nimmt. — War der Weinstein so unrein, dass der abgeschiedene Weinstein nicht weiss ist, so muss die Titrirung desselben unter Benutzung empfindlichen, schwach rothen Lackmuspapieres zu Ende geführt werden (Bd. II. S. 261. 3). War man aber hierzu genöthigt, so muss man, um ganz richtige Resultate zu er-

halten, die Natronlauge in gleicher Weise und unter Anwendung desselben Lackmuspapieres auf chemisch reines, bei 100° C. getrocknetes saures weinsteinsaures Kali stellen, weil der so bestimmte Titer von dem etwas abweicht, welchen man durch Stellung auf Normalsäure oder auch Weinstein unter Verwendung von Lackmustinctur erhält.

h. Bestimmung des sauren weinsteinsauren Kalis in einem rohen Weinstein.

An Stelle der in g. beschriebenen Uebungsaufgabe oder neben derselben kann auch die folgende Aufgabe, das heisst die Bestimmung des reinen Weinsteins in einem rohen Weinstein oder in Weinhefe nach der Methode von F. Klein*) ausgeführt werden.

Man bestimme in der zerriebenen, gleichmässig gemischten Substanz zunächst die Acidität (Bd. II. S. 261. 3), und berechne daraus die Menge des Weinsteins annähernd. Wäge alsdann so viel ab, dass darin 1,8 bis 2,2 Grm. saures weinsteinsaures Kali enthalten sind, koche wiederholt (etwa fünfmal) unter Decantation durch ein Filter mit Wasser aus, bringe schliesslich den Satz auf das Filter und wasche mit siedendem Wasser aus, bis das Ablaufende Lackmuspapier in keiner Weise mehr röthet. Man dampft nun die vereinigten Auszüge auf 40 CC. ein, fügt 5 Grm. Chlorkalium zu und rührt 15 Minuten lang heftig mit einem Glasstabe. Zur Scheidung des dann vollständig ausgeschiedenen Weinsteins von der Flüssigkeit bedarf man einer Auswaschflüssigkeit, welche hergestellt wird, indem man in einen 250 CC. fassenden Messkolben 5 Grm. fein gepulverten reinen Weinstein und 200 CC. destillirtes Wasser bringt, nach einigem Schütteln 25 Grm. Chlorkalium zufügt, den Messkolben mit destillirtem Wasser bis zur Marke füllt, einige Stunden unter häufigem Umschütteln stehen lässt und dann filtrirt.

Mit dieser Flüssigkeit benetzt man ein Filter und bringt dann den Weinsteinniederschlag auf dasselbe. Nach vollständigem Abtropfen wäscht man durch nach und nach erfolgendes Auftröpfeln unter Verwendung von im Ganzen 15 CC. der Auswaschflüssigkeit aus, lässt wieder vollständig abtropfen, bringt Niederschlag sammt Filter in die Schale zurück, erhitzt mit Wasser und bestimmt den Weinstein mit Halbnormalnatronlauge**). Als Indicator empfiehlt Klein Phenolphtaleïn. Zwingt die unreine Beschaffenheit des abgeschiedenen Weinsteins zur Titrirung mit Lackmuspapier, so muss die Halbnormalnatronlauge mit Hülfe desselben Lackmuspapiers auf reinen, bei 100° C. getrockneten Weinstein gestellt werden (siehe g. am Ende).

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 383.

**) Da die 40 CC. Filtrat eine geringe Menge Weinstein enthalten, ist hierfür eine Correction anzubringen, und zwar müssen nach meinen Erfahrungen für 40 CC. Filtrat 0,2 CC. Halbnormallauge zugezählt werden.

21. Alkalimetrie.

a. Darstellung der Probesäure nach Descroizilles und Gay-Lussac (§. 219).

b. Gehaltsbestimmung einer käuflichen, durch gelindes Glühen entwässerten Pottasche nach §. 224. III. 1. (Bd. II. S. 288) und zwar

α. nach Mohr (§. 220);

β. nach Descroizilles und Gay-Lussac (§. 219).

22. Bestimmung des Ammoniaks.

Behandle etwa 0,8 Grm. reinen (umsublimirten) und getrockneten Salmiak nach §. 99. 3. a. (Bd. I. S. 224).

NH_4	18,04	33,72	NH_3	17,04	31,85
Cl	35,46	66,28	HCl	36,46	68,15
	53,50	100,00		53,50	100,00

23. Trennung des Jods von Chlor.

Löse etwa 0,8 Grm. reines, bei 180° C. getrocknetes Jodkalium (§. 65. 6) und etwa 2 bis 3 Grm. reines, entwässertes Chlornatrium zu 250 CC. auf und bestimme Jod und Chlor:

a. In 50 CC. nach §. 169. 2. b. (263). Berechnung §. 200. c.

b. In 10 CC. nach §. 169. 2. c. (264).

D. Analyse von Legirungen, Mineralien, Industrieproducten etc. auf gewichts- und maassanalytischem Wege.

24. Analyse des Messings.

Dieselbe führt man aus:

a. Nach §. 264, erste Methode (Bd. II. S. 528).

b. Theilweise elektrolytisch.

α. Als Vorübung löse etwa 2 Grm. reinen abgepressten Kupfervitriol zu 250 CC. und bestimme in 50 CC. das Kupfer elektrolytisch. Man füge zu dem Behufe noch 20 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 130 CC. Wasser zu (Bd. II. S. 501) und fälle das Kupfer mittelst des Stromes (Bd. II. S. 502).

β. Man löse nun etwa 1,5 Grm. Messing in Salpetersäure, scheide Zinn und Blei ab wie in a., bringe die davon befreite Lösung auf 250 CC. und fälle aus 50 CC. derselben nach Zusatz von 20 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und 130 CC. Wasser das Kupfer nach Bd. II. S. 502. Man sauge alsdann, ohne den Strom zu unterbrechen, erst die Lösung, dann das Waschwasser mittelst einer geeigneten Saugvorrichtung*) in einen Kolben ab, concentrire beide durch Abdampfen bis auf etwa 100 CC. und fälle das Zink wie in a.

25. Bestimmung des Silbers in einer Silbermünze.

Man löse ein 20-Pfennigstück in 16 bis 20 CC. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. unter Zusatz von etwas Wasser, erhitze, bis alle salpetrige Säure entfernt ist, verdünne auf 100 CC. und bestimme in 50 CC. das Silber maassanalytisch nach der Volhard'schen Methode (Bd. II. S. 466).

26. Analyse des Schnelllothes (Zinn und Blei).

Nach §. 267. C. II. erste Methode (Bd. II. S. 552).

27. Analyse eines Dolomits.

Nach §. 235.

28. Analyse eines Feldspathes.

a. Aufschliessung mit kohlensaurem Natron (§. 140. II. b. α.), Abscheidung der Kieselsäure, Wägung derselben, dann Verflüchtigung mit Flusssäure (Bd. I. S. 459, zweiter Absatz), um zu constatiren, ob der Kieselsäure nicht noch Thonerde beigemengt war. — Fällung der Thonerde sammt der geringen Menge von Eisenoxyd durch Ammon nach §. 161. 4. (115), Abscheidung etwa vorhandenen Baryts aus dem Filtrate durch etwas verdünnte Schwefelsäure, dann des etwa vorhandenen Kalks durch oxalsaures Ammon und der etwa vorhandenen Magnesia durch phosphorsaures Natron-Ammon, §. 154. 6. (36). Schliesslich Prüfung der gewogenen Thonerde auf Kieselsäuregehalt durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und eventuell Bestimmung des Eisenoxydgehaltes in der Lösung nach §. 160. 2. (77).

b. Aufschliessung mit Fluorwasserstoff, zweckmässig nach der Methode von Al. Mitscherlich (Bd. I. S. 462). Man verdampft unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, bis keine Flusssäure mehr entweicht, erhitzt schliesslich stärker, bis auch der grösste Theil der freien Schwefel-

*) Vergleiche z. B. H. Fresenius und F. Bergmann, Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 316.

säure verjagt ist, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, erhitzt, fügt vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann — nach dem Erkalten, ohne zuvor abzufiltriren — kohlensaures Ammon und Ammon. Man lässt in der Kälte absitzen, filtrirt, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, glüht den Rückstand, um die Ammonsalze zu entfernen, löst in Wasser, entfernt etwa vorhandene Magnesia und kleine Reste von Baryt und Kalk nach Bd. II. S. 351. e, und bestimmt endlich das Kali nach §. 97. 3. Wäre auch Natron zugegen, so sind die Alkalien nach §. 152. (1) zu trennen. — Kommt es auf grosse Genauigkeit an, so ist die von dem abgeschiedenen schwefelsauren Baryt mit niedergeschlagene geringe Menge Kalisalz zu berücksichtigen, vergl. Bd. II. S. 752.

29. Analyse einer Zinkblende.

a. Vollständige Analyse.

Man verfahre zur Bestimmung des Schwefels wie zur Auflösung und zur Abscheidung etwaigen Gehaltes an Blei und an anderen Metallen der fünften oder sechsten Gruppe nach §. 241 erste Methode (Bd. II. S. 361), dann aber verfahre man also: Man erhitze das Filtrat, um den Schwefelwasserstoff zu entfernen, füge Salpetersäure zu und setze das Erhitzen fort, um das Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, lasse erkalten und füge Ammon im Ueberschusse zu. Man filtrire alsdann, wasche aus, löse den Niederschlag in Salzsäure und fälle das Eisenoxyd und etwaige Thonerde als basisches Salz nach §. 160. 3. a. (82). Das so erhaltene Filtrat concentrirt man durch Eindampfen und fügt Ammon in geringem Ueberschusse zu, um etwaige Reste von Thonerde und Eisenoxyd abzuscheiden, filtrirt, wenn nöthig, und wiederholt, falls die Ausscheidung erheblich ist, nach Lösung des Niederschlages in Salzsäure die Fällung mit Ammon nochmals. Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst, die Lösung mit der salzsauren Lösung der Hauptmenge des Eisenoxydniederschlages vereinigt, diese Lösung mit Ammon gefällt und der ausgewaschene Niederschlag getrocknet, geglüht und gewogen. Man löst ihn in concentrirter Salzsäure, bestimmt etwa ungelöst bleibende Kieselsäure und bringt sie in Abzug. Enthält die so erhaltene Lösung auch Thonerde, so trennt man Eisenoxyd und Thonerde nach §. 160. 2. (77).

Die vereinigten ammoniakalischen Filtrate, in welchen alles Zink vorhanden, säuert man mit Essigsäure an, fügt essigsaures Ammon zu, fällt unter Erhitzen mit Schwefelwasserstoff, wäscht das Schwefelzink durch Decantation und schliesslich auf dem Filter mit heissem, etwas salpetersaures Ammon enthaltendem Wasser vollständig aus und bestimmt es nach §. 108. 2. — Die von dem Schwefelzink abfiltrirte Flüssigkeit concentrirt man stark durch Eindampfen, setzt Brom zu, dann Ammon und erhitzt. Entsteht ein Niederschlag von Manganhyperoxydhydrat, so fil-

trirt man denselben ab, wäscht ihn aus, trocknet, glüht und wägt das Manganoxyduloxyd. — Da zuweilen mit dem Schwefelzink geringe Mengen von Schwefelmangan niederfallen, so gebietet es die Vorsicht, das gewogene Schwefelzink in Salzsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure zu lösen, die Lösung mit Brom, dann mit Ammon zu versetzen und festzustellen, ob sich bei Digestion in gelinder Wärme nicht Flocken von Manganhyperoxydhydrat ausscheiden, welche eventuell wie oben zu bestimmen und bei der Berechnung zu berücksichtigen wären.

b. Maassanalytische Bestimmung des Zinks, nach §. 242.

30. Analyse eines Bleiglanzes.

a. Bestimmung des Schwefels, Bleies, Eisens etc. §. 259. A. 1, (Bd. II. S. 468).

b. Bestimmung des Silbers im Bleiglanz nach §. 259. A. 3. b. (Bd. II. S. 472).

31. Gehaltsbestimmung des Chlorkalks (§. 233. — Bd. II. S. 318).

a. Nach Penot (Bd. II. S. 320).

b. Nach jodometrischer Methode (Bd. II. S. 323). Die Darstellung der zu b. erforderlichen Lösungen und die Bestimmung des ausgeschiedenen Jods ist nach §. 146 zu bewerkstelligen.

Um bei Anwendung der beiden Methoden übereinstimmende Resultate zu erhalten, müssen erst zu beiden alle Vorbereitungen getroffen werden, so dass man eine und dieselbe Chlorkalkmilch in kurzer Frist nach a. und b. untersuchen kann.

32. Gehaltsbestimmung des Braunsteins (§. 247).

a. Nach Fresenius und Will (Bd. II. S. 380).

b. Nach Bunsen (Bd. II. S. 386).

33. Bestimmung des Schwefels in einem Schwefelkies.

a. Bestimmung auf trockenem Wege (§. 256. II. 1., — Bd. II. S. 459).

b. Bestimmung auf nassem Wege (§. 256. II. 2. b., — Bd. II. S. 461).

34. Bestimmung des Arsens in einem Eisenocker oder einem ockerartigen Absatz aus einem eisenhaltigen Mineralwasser.

Man digerire etwa 10 bis 20 Grm. mit 50 bis 100 CC reiner rauchender Salzsäure und behandle die Lösung nach §. 268, — Bd. II.

S. 558. Verbindet man die Vorlage so wie es Fig. 78 (Bd. I. S. 224) zeigt, luftdicht mit der Kühlröhre und schlägt in der Vorlage wie in der damit zu verbindenden Péligot'schen Röhre etwas Wasser vor, so kann man die mit überschüssiger Eisenchlorürlösung versetzte salzsaure Lösung ohne Weiteres, d. h. ohne dieselbe zuvor mit Wasser zu verdünnen, destilliren und kommt schneller zum Ziele.

35. Analyse eines Schiesspulvers.

Nach §. 227.

36. Bestimmung des Chroms in Chromeisenstein.

Nach §. 239. I. a., b. oder e. und II. b. β. Beim Titriren des Eisenoxydulüberschusses mit übermangansaurem Kali wäre schwefelsaures Manganoxydul zuzusetzen (vergl. die Uebungsaufgaben 14. c.).

37. Bestimmung des Mangans in einem Manganerz.

Nach §. 250.

38. Analyse eines Thones oder einer Ackererde.

a. Mechanische Analyse, nach §. 238. I., beziehungsweise §. 293.
b. Chemische Analyse, nach §. 238. II., beziehungsweise §. 296.

39. Bestimmung des Nickels und des Kobalts in einem Erze.

Nach §. 251, erste Methode.

40. Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoffes, des Graphits, Schwefels, Phosphors, Siliciums und event. auch anderer Bestandtheile in einem Roheisen.

Nach §. 255.

41. Analyse eines Brunnen- oder auch eines Mineralwassers.

Nach §. 205, beziehungsweise §. 206 u. f.

42. Analyse einer Pflanzenasche.

Nach §. 283 bis 290.

43. Bestimmung des Zuckergehaltes einer Frucht, des Honigs, der Milch oder dergl.

Nach §. 274 bis 277.

44. Bestimmung eines Anthracens in einem Rohanthracen.

Nach §. 282.

45. Bestimmung des Alkohols in Wein oder einer anderen Alkohol enthaltenden Flüssigkeit.

Nach §. 278.

46. Bestimmung der Gerbsäure in Gerbmaterialien.

Nach §. 279.

E. Bestimmung der Löslichkeit von Salzen.

47. Bestimmung der Löslichkeit des Kochsalzes.

a. *Bei Siedhitze.* Man löst völlig reines, gepulvertes Chlornatrium in destillirtem Wasser in einem Glaskolben, erhitzt zum Kochen und erhält darin, bis sich ein Theil des Salzes ausgeschieden hat. Alsdann filtrirt man durch einen mit kochendem Wasser umgebenen und mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter möglichst rasch in einen geräumigen gewogenen Messkolben, verschliesst denselben, sobald etwa 100 CC. Flüssigkeit darin sind, mit einem Stopfen, lässt erkalten und wägt. Alsdann füllt man den Kolben mit Wasser an bis zur Marke und bestimmt in einem aliquoten Theil der Lösung das Kochsalz durch Abdampfen in einer Platinschale (zweckmässig unter Zusatz von etwas Salmiak, welcher das Decrepitiren beim Glühen einigermaassen verhindert) oder indem man das Chlor bestimmt (§. 141).

b. Bei 14° C. Man lässt die kochend gesättigte Lösung unter häufigem Umschütteln bis auf die genannte Temperatur erkalten und verfährt alsdann wie in a.

100 Thle. Wasser lösen bei	109,7° C. . . .	40,35 Kochsalz
100 „ „ „ „	14° C. . . .	35,87 „

48. Bestimmung der Löslichkeit des Gypses.

a. Bei 100° C.

b. Bei 18° C.

Vergl. Marignac, Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 57.

F. Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten und Analyse von Gasgemengen.

49. Bestimmung des Absorptions-Coëfficienten der schwefligen Säure.

Siehe Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. 95, Seite 1 und §. 131. 2.

50. Analyse der atmosphärischen Luft.

Namentlich Bestimmung ihres Gehaltes an Kohlensäure (§. 336 bis §. 339) und Sauerstoff (§. 341).

G. Elementaranalysen und Aequivalentbestimmungen organischer Körper, sowie Analysen, wobei die Elementaranalyse organischer Körper zur Anwendung kommt.

51. Analyse der Weinsteinsäure.

Man wähle völlig reine, weisse Krystalle. Dieselben werden zerrieben und bei 100° C. getrocknet.

a. Man verbrenne mit Kupferoxyd nach Liebig's Verfahren (§. 174).
b. Man verbrenne mit Kupferoxyd nach Bunsen's Verfahren (§. 175).
c. Man verbrenne im Sauerstoffstrome (§. 178).

8 C	48	32
6 H	6	4
12 O	96	64
	150	100

52. Bestimmung des Stickstoffes im krystallisirten Ferrocyankalium.

Zerreibe die völlig reinen Krystalle, presse das Pulver, wenn nöthig, zwischen Fliesspapier, hebe es in einem verschlossenen Röhrchen auf und bestimme den Stickstoff darin:

a. Nach Varrentrapp und Will (§. 186).
b. Nach der Péligot'schen Modification der Varrentrapp-Will'schen Methode (§. 187).
c. Nach Kjeldahl, Wilfarth's Modification (§. 326).

53. Analyse der Harnsäure (oder einer anderen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehenden, völlig reinen organischen Substanz).

Trockene reine Harnsäure bei 100° C.

a. Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes (§. 183).
b. Bestimmung des Stickstoffes.
  α. Nach §. 187.
  β. Nach Kjeldahl, Wilfarth's Modification (§. 326).
  γ. Nach Dumas (§. 185).

5 C	30,00	35,68
2 N	28,08	33,40
2 H	2,00	2,38
3 O	24,00	28,54
	84,08	100,00

54. Analyse des Aethers.

Derselbe muss durch Digestion mit geschmolzenem Chlorcalcium völlig entwässert und frisch rectificirt sein. Verfahren §. 180.

8 C	48	64,87
10 H	10	13,51
2 O	16	21,62
	74	100,00

55. Analyse einer Steinkohle.

Nach §. 272. B., — Bd. II. S. 578.

Die Bestimmung des Stickstoffes führt man am besten nach der Kjeldahl'schen Methode, Wilfarth's Modification, aus (§. 326).

56. Analyse eines Knochenmehles.

Nach §. 330. a.

57. Analyse einer Düngermischung, in welcher der Stickstoff in Form von Ammoniak, von Salpetersäure und in organischen Verbindungen und die Phosphorsäure in verschiedenen Zuständen der Löslichkeit vorhanden ist.

Nach §. 333.

58. Analyse und Aequivalentgewichts-Bestimmung der Benzoësäure.

a. Silberbestimmung in benzoësaurem Silberoxyd, §. 115. 1 oder 4, — b. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung im bei 100° C. getrockneten Benzoësäurehydrat nach beliebiger Methode. Berechnung §. 203. 2.

59. Analyse und Aequivalentgewichts-Bestimmung einer organischen Base.

Analyse derselben und ihres Platindoppelsalzes. Berechnung §. 203. 3.

60. Bestimmung des specifischen Gewichts des Campherdampfes.

Verfahren §. 194, Berechnung §. 204.

ANHANG.

I. Analytische Belege.

1. Einfluss von Wasser auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, Bd. I. S. 82).

Eine grosse Flasche wurde mit Wasser gefüllt, welches aus einem kupfernen Dampfapparat mit zinnernem Kühlrohr vorsichtig destillirt war. Dieses Wasser diente zu den sämmtlichen zu 1. gehörigen Versuchen.

a. 300 CC. in einer Platinschale vorsichtig verdampft, hinterliessen geglühten Rückstand 0,0005 Grm. = 0,0017 pro mille.

b. 600 CC. wurden in einem weiten Kolben von böhmischem Glas kochend bis beinahe zur Trockne verdampft, der Rückstand in eine Platinschale gebracht und der Kolben mit 100 CC. destillirtem Wasser nachgespült. Nach dem Abdampfen und Glühen blieben Rückstand . . . . 0,0104 Grm.
Zieht man hiervon ab die dem destillirten Wasser als solchem zukommende Menge mit . . . . 0,0012 „

so bleiben aus dem Glas aufgenommene Substanz . . . . 0,0092 Grm = 0,0153 pro mille.

Bei weiteren auf dieselbe Art angestellten Versuchen hinterliessen 300 CC. zweimal je 0,0049, einmal 0,0037 Grm.; dies macht im Mittel, berechnet auf 600 CC. . . . . 0,0090 Grm.
und nach Abzug von . . . . 0,0012 „

0,0078 Grm.

= 0,013 pro mille.

Man kann somit annehmen, dass 1 Liter Wasser, in Glasgefässen stark eingekocht, etwa 14 Milligramme Glasbestandtheile löst.

c. 600 CC. wurden in einer Berliner Porzellanschale fast zur Trockne verdampft, im Uebrigen wie in b. behandelt. Erhalten Rückstand 0,0015 Grm.
Zieht man davon ab die dem Wasser als solchem entsprechende Menge mit . . . . 0,0012 „

so bleibt aus dem Porzellan aufgenommene Substanz . . . . . 0,0003 Grm. = 0,0005 pro mille.

2. Einfluss von Salzsäure auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, Bd. I. S. 82.).

Das in 1. gebrauchte destillirte Wasser wurde mit $^1/_{10}$ reiner Salzsäure versetzt.

a. 300 Grm. in Platin verdampft, hinterliessen 0,002 Grm. Rückstand.

b. 300 Grm. in böhmischem Glas fast zur Trockne gebracht, dann in der Platinschale verdampft, lieferten 0,0019 Rückstand, also hatte die verdünnte Salzsäure das Glas nicht angegriffen.

c. 300 Grm. in Berliner Porzellan verdampft etc., lieferten 0,0036, somit nach Abzug der 0,002, 0,0016, also 0,0053 pro mille.

d. Der in c. angegebene Versuch wiederholt, lieferte 0,0034, also nach Abzug von 0,002, 0,0014 = 0,0047 pro mille.

Von Salzsäure wird also Glas weit weniger angegriffen als von Wasser. Man ersieht daraus, dass die Wirkung des Wassers auf das Glas darin besteht, dass lösliche basisch-kieselsaure Salze entstehen. — Porzellan wird von Salzsäure enthaltendem Wasser erheblich mehr angegriffen als von Wasser allein.

3. Einfluss von Salmiaklösung auf Glas- und Porzellangefässe beim Eindampfen (zu §. 41, Bd. I, S. 82).

In dem in 1. genannten destillirten Wasser wurde $^1/_{10}$ Salmiak gelöst und filtrirt.

a. 300 CC. in der Platinschale verdampft, hinterliessen 0,006 Grm. fixen Rückstand.

b. 300 CC. in böhmischem Glas stark eingekocht, dann in Platin zur Trockne gebracht, hinterliessen 0,0179 Grm., davon ab obige 0,006, bleiben aus dem Glas aufgenommene Bestandtheile 0,0119 = 0,0397 pro mille.

c. 300 CC. auf gleiche Art in Berliner Porzellan behandelt, hinterliessen 0,0178, davon ab obige 0,006, bleiben 0,0118, gleich 0,0393 pro mille.

Also greift Salmiaklösung beim Eindampfen Glas wie Porzellan stark an.

4. Einfluss einer Lösung von kohlensaurem Natron auf Glas- und Porzellangefässe (zu §. 41, Bd. I, S. 82).

In dem in 1. genannten destillirten Wasser wurde $^1/_{10}$ krystallisirtes reines kohlensaures Natron gelöst.

a. 300 CC. lieferten, mit Salzsäure übersättigt und in Platin zur Trockne verdampft etc., 0,0026 Grm. Kieselsäure, gleich 0,0087 pro mille.

b. 300 CC. drei Stunden unter Erneuerung des Wassers in Glas gelinde eingekocht bis zu ziemlicher Concentration, lieferten — wie in a. behandelt — 0,1376 Grm., und nach Abzug der in a. erhaltenen 0,0026 Grm. 0,135 Grm. = 0,450 pro mille.

c. 300 CC. auf die in b. angegebene Weise in Porzellan behandelt, lieferten 0,0099 und nach Abzug der in a. erhaltenen 0,0026 Grm. 0,0073 = 0,0243 pro mille.

Somit wird Glas sehr stark, Porzellan noch sehr merklich von kochender Lösung kohlensauren Natrons angegriffen.

5. Aus Glasgefässen destillirtes Wasser (zu §. 56, 1).

42,41 Grm. aus einem hohen Kolben mit Liebig'schem Kühlapparat höchst vorsichtig destillirtes Wasser hinterliessen, in einer Platinschale abgedampft, 0,0018 geglühten Rückstand, d. i. $\frac{1}{23561}$.

6. Schwefelsaures Kali und Alkohol (zu §. 68. a.).

a. Geglühtes reines schwefelsaures Kali mit absolutem Alkohol unter häufigem Schütteln einige Tage kalt digerirt, lieferte ein Filtrat, welches, mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum versetzt, am Anfang völlig klar blieb und erst nach längerer Zeit ein schwaches Opalisiren zeigte. Beim Abdampfen zur Trockne blieb ein sehr geringer, aber immerhin deutlich auf Schwefelsäure reagirender Rückstand.

b. Dasselbe Salz in gleicher Weise unter Zusatz von etwas reiner concentrirter Schwefelsäure behandelt, lieferte ein Filtrat, welches, in Platin verdampft, einen ganz deutlichen feuerbeständigen Rückstand von schwefelsaurem Kali hinterliess.

7. Verhalten des Chlorkaliums an der Luft und beim Erhitzen (zu §. 68. c.).

0,9727 Grm. geglühtes (nicht geschmolzenes) reines Chlorkalium verloren, 10 Minuten in einem offenen Platinschälchen in dunkler Rothglühhitze erhalten, 0,0007 Grm., — weitere 10 Minuten bei derselben Temperatur erhalten, blieb das Gewicht völlig gleich. — Zum hellen Rothglühen erhitzt, bis halb geschmolzen, nahm das Salz um 0,0009 Grm. weiter ab, — sehr stark geglüht, bis ganz geschmolzen, verlor es weitere 0,0034 Grm. — An der Luft stehend hatte dasselbe nach 18 Stunden an Gewicht nicht im mindesten zugenommen.

8. Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkohol (zu §. 68. d.).

a. *Bei Abwesenheit von freier Salzsäure.*

α. Ueberschüssiges völlig reines, frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid wurde mit Alkohol von 97,5 Gew.-Proc. 6 Tage lang unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei 15 bis 20° C. digerirt. — 72,5 Grm. des völlig farblosen Filtrats hinterliessen, in einer Platinschale verdampft, 0,0060 Grm. bei 100° C. getrockneten Rückstand. Sonach erfordert 1 Thl. Kaliumplatinchlorid zur Lösung 12083 Theile.

β. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 Gew.-Proc. gemacht. Das Filtrat war so gut wie nicht gefärbt. Beim Abdampfen schwärzte es sich ein wenig, daher der Rückstand als Platin bestimmt wurde. — 75,5 Grm. gaben 0,0080 Grm. Platin, entsprechend 0,020 Grm. Doppelsalz. — Demnach löst sich 1 Thl. desselben in 3775 Thln. Spiritus von 76 Gewichtsprocenten.

γ. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 Gew.-Proc. angestellt. Das Filtrat war sichtbar gelblich. 63,2 Grm. hinterliessen 0,0241 Grm. Platin, entsprechend 0,0600 Doppelsalz. — Demnach löst sich 1 Thl. Kaliumplatinchlorid in 1053 Thln. Weingeist von 55 Proc.

b. *Bei Anwesenheit von freier Salzsäure.*

Frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid wurde mit Spiritus von 76 Gew.-Proc., dem etwas Salzsäure zugesetzt war, kalt digerirt. — 67 Grm. Lösung (dieselbe war gelblich gefärbt) hinterliessen 0,0146 Grm. Platin, welche entsprechen 0,0365 Grm. Kaliumplatinchlorid. — Demnach löste sich 1 Thl. des Doppelsalzes in 1835 Thln. des salzsäurehaltigen Weingeistes.

9. Schwefelsaures Natron und Alkohol (zu §. 69. a.).

Versuche mit reinem, wasserfreiem schwefelsaurem Natron nach der in 6. angegebenen Weise angestellt, zeigten, dass dasselbe sich zu reinem,

wie auch zu schwefelsäurehaltigem Alkohol ebenso wie das schwefelsaure Kali verhalte.

10. Verhalten des geglühten schwefelsauren Natrons an der Luft (zu §. 69. a.).

2,5169 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron nahmen auf einem unbedeckten Uhrglase an einem heissen Sommertag während einiger Minuten an Gewicht nicht zu, — nach 5 Stunden hingegen wogen sie 0,0061 Grm. mehr.

11. Versuche mit salpetersaurem Natron (zu §. 69. b.).

a. 4,5479 Grm. reines salpetersaures Natron nahmen (im April bei heiterem Wetter) in geschmolzenem Zustande in 24 Stunden 0,0006 an Gewicht zu.

b. 4,5479 Grm. reines salpetersaures Natron wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, reine Salpetersäure zugesetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann vorsichtig erhitzt, bis die Masse auf dem Boden anfing zu schmelzen. Nach dem Erkalten gewogen, betrug der Inhalt der Schale 4,5503. — Derselbe wurde nun weiter erhitzt bis zum völligen Schmelzen des Inhalts. Er wog alsdann 4,5474 Grm.

12. Verhalten des Chlornatriums an der Luft (zu §. 69. c.).

4,3281 Grm. chemisch reines, mässig geglühtes (nicht geschmolzenes), neben Schwefelsäure erkaltetes Chlornatrium nahmen 3/4 Stunden lang an der (etwas feuchten) Luft stehend, an Gewicht zu um 0,0009 Grm.

13. Verhalten des Chlornatriums beim Glühen für sich und mit Salmiak (zu §. 69. c.).

4,3281 Grm. chemisch reines geglühtes Chlornatrium wurden in einer mittelgrossen Platinschale in Wasser gelöst, reiner Salmiak zugesetzt, abgedampft und gelinde erhitzt, bis scheinbar keine Salmiakdämpfe mehr entwichen. Das Gewicht betrug 4,3334. Nochmals 2 Minuten lang ganz gelinde geglüht, wog das Salz 4,3314. — Kurze Zeit im Rothglühen erhalten, betrug es 4,3275. — 2 Minuten lang im hellen Rothglühen erhalten (man sah weisse Dämpfe entweichen), betrug es 4,3249.

14. Verhalten des kohlensauren Natrons an der Luft und beim Glühen (zu §. 69. d.).

2,1061 Grm. mässig geglühtes chemisch reines kohlensaures Natron in einem offenen Platinschälchen im Juli bei trüber Witterung an der Luft stehend, wogen nach 10 Minuten 2,1078 Grm., nach 1 Stunde 2,1113 Grm., nach 5 Stunden 2,1257 Grm.

1,4212 Grm. mässig geglühtes chemisch reines kohlensaures Natron wurden 5 Minuten lang in einem bedeckten Platintiegel so geglüht, dass Schmelzung nirgends eintrat. Das Gewicht betrug jetzt 1,4212, — nach 5 Minuten lang fortgesetztem stärkeren Erhitzen, wobei partielle Schmelzung eingetreten war, betrug das Gewicht 1,4202, — nach 5 Minuten lang fortgesetztem Schmelzen betrug das Gewicht 1,4135 Grm.

15. Verhalten des Salmiaks beim Abdampfen und Trocknen (zu §. 70. a.).

0,5625 Grm. reiner völlig trockener Salmiak wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, im Wasserbade abgedampft und darin völlig getrocknet. Das Gewicht betrug 0,5622 (Verhältniss 100 : 99,94), nochmals

$^1/_4$ Stunde lang im Wasserbade erhitzt, wog er 0,5612 (Verhältniss 100 : 99,77), nochmals $^1/_4$ Stunde in derselben Temperatur gelassen, wog er 0,5608 (Verhältniss 100 : 99,69).

16. Löslichkeit des Ammoniumplatinchlorids in Alkohol (zu §. 70 b.).

a. *Bei Abwesenheit freier Salzsäure.*

α. Ueberschüssiges völlig reines, frisch gefälltes Ammoniumplatinchlorid wurde mit Alkohol von 97,5 Gew.-Proc. 6 Tage lang unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche bei 15 bis 20° C. digerirt.

74,3 Grm. des völlig farblosen Filtrats hinterliessen, in einer Platinschale verdampft, nach dem Glühen 0,0012 Platin, entsprechend 0,0028 Doppelsalz. — 1 Thl. desselben erfordert sonach 26535 Thle. Alkohol von obiger Stärke.

β. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 Proc. gemacht. Das Filtrat zeigte eine sichtbare gelbliche Färbung.

81,75 Grm. hinterliessen 0,0257 Grm. Platin, entsprechend 0,0584 Doppelsalz. Also löst sich 1 Thl. Platinsalmiak in 1406 Thln. Weingeist von 76 Proc.

γ. Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 Proc. angestellt. Die Lösung war deutlich gelb. Sie schwärzte sich beim Abdampfen, und 56,5 Grm. derselben hinterliessen 0,0364 Platin, entsprechend 0,08272 Doppelsalz, demnach erfordert 1 Thl. 665 Thle.

b. *Bei Anwesenheit von Salzsäure.*

Der in a. β. beschriebene Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dass man dem Weingeist erst etwas Salzsäure zufügte. — 76,5 Grm. hinterliessen 0,0501 Grm. Platin = 0,1139 Grm. Platinsalmiak. Demnach hatten 672 Thle. des angesäuerten Weingeistes 1 Thl. Platinsalmiak gelöst.

17. Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser (zu §. 71. b.).

a. *In kaltem.* Völlig reiner, frisch gefällter BaO, CO_2, 5 Tage unter häufigem Umschütteln mit Wasser von 16 bis 20° C. digerirt, lieferte ein Filtrat, welches von Schwefelsäure sogleich, von Ammon erst nach langem Stehen getrübt wurde. 84,82 Grm. Lösung hinterliessen 0,0060 BaO, CO_2. Demnach löst sich 1 Thl. desselben in 14137 Thln.

b. *In heissem.* Derselbe kohlensaure Baryt, 10 Minuten lang mit reinem destillirtem Wasser gekocht, lieferte ein Filtrat, welches dieselben Reactionen zeigte, wie das kalt bereitete, und beim Erkalten vollkommen klar blieb. 84,82 Grm. der heissen Lösung hinterliessen beim Abdampfen 0,0055 Grm. — Demnach löst sich 1 Thl. desselben in 15421 Thln. kochenden Wassers.

18. Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält (zu §. 71. b.).

Eine Auflösung von chemisch reinem Chlorbaryum wurde mit Ammon und kohlensaurem Ammon im Ueberschuss versetzt, gelinde erwärmt und 12 Stunden stehen gelassen. — Die abfiltrirte Lösung blieb mit Schwefelsäure vollkommen klar, nach sehr langem Stehen schied sich ein kaum sichtbarer Niederschlag ab. 84,820 Grm. derselben hinterliessen, in einer kleinen Platinschale abgedampft und gelinde geglüht, 0,0006 Grm. — Demnach hatten 141000 Flüssigkeit 1 Thl. Salz gelöst.

19. **Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Wasser (zu §. 71. c.).**

a. Frisch gefälltes, vollständig ausgewaschenes Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser unter häufigem Umschütteln 4 Tage hindurch kalt digerirt. — Das Filtrat gab mit verdünnter Schwefelsäure sogleich, mit Gypslösung nach 1 bis 2 Secunden sehr sichtbare Trübungen, und nach einigem Stehen Niederschläge. 84,82 Grm. desselben hinterliessen 0,0223 Grm. scharf getrockneten Rückstand, also erforderte 1 Thl. Salz 3802 Thle. Wasser.

b. Frisch gefälltes Kieselfluorbaryum von anderer Bereitung wurde mit Wasser zum Kochen erhitzt und die Lösung erkalten gelassen (wobei sich gelöst gewesenes Salz ausschied). Die mit dem ungelösten Salz alsdann noch lange kalt in Berührung gelassene Flüssigkeit zeigte zu Gypssolution dasselbe Verhalten wie die in a. genannte. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0250. — Demnach erforderte 1 Thl. Salz 3392 Thle. Wasser.

20. **Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Salzsäure enthaltendem Wasser (zu §. 71. c.).**

a. Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert war, 3 Wochen lang unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Das Filtrat gab mit Schwefelsäure einen ziemlich starken Niederschlag. 84,82 Grm. hinterliessen 0,1155 Grm. scharf getrockneten Rückstand. Rechnet man denselben als Kieselfluorbaryum, so kommen auf 1 Thl. 733 Thle. Flüssigkeit.

b. Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches ganz wenig Salzsäure enthielt, zum Kochen erhitzt. Auf 12° C. erkaltet, hinterliessen 84,82 Grm. des Filtrats 0,1322 Grm. Rückstand. Verhältniss wie 1 : 640.

NB. Die Lösung in Salzsäure erfolgt nicht ohne Zersetzung, wenigstens enthielt der Rückstand, auch nach dem Glühen, ziemlich viel Chlorbaryum.

21. **Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Wasser (zu §. 72. a.).**

a. *Von 14° C.*

84,82 Grm. durch viertägige Digestion von frisch niedergeschlagenem schwefelsaurem Strontian mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung hinterliessen 0,0123 Grm. schwefelsauren Strontian, also löst sich 1 Thl. SrO, SO_3 in 6895 Thln. Wasser.

b. *Von 100° C.*

84,82 Grm. durch mehrstündiges Kochen von frisch gefälltem schwefelsaurem Strontian mit Wasser bereitete Lösung hinterliessen 0,0088 Grm., also löst sich 1 Thl. SrO, SO_3 in 9638 Thln. kochenden Wassers.

22. **Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salzsäure und Schwefelsäure enthaltendem Wasser (zu §. 72. a.).**

a. 84,82 Grm. durch dreitägige Digestion bereitete Lösung hinterliessen 0,0077 Grm. SrO, SO_3.

b. 42,41 Grm. durch viertägige Digestion bereitete Lösung hinterliessen 0,0036 Grm.

c. Reiner kohlensaurer Strontian wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure gefällt und 14 Tage in der Kälte stehen gelassen. 84,82 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,0066 Grm.

Nach a. bedarf 1 Thl. SrO, SO_3	. . . . .	11016 Thle.
„ b. „ 1 „ „ „	. . . . .	11780 „
„ c. „ 1 „ „ „	. . . . .	12791 „
	Mittel	11862 Theile.

23. Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in verdünnter Salpetersäure, Salzsäure und Essigsäure (zu §. 72. a.).

a. Reiner frisch gefällter schwefelsaurer Strontian wurde mit Salpetersäure von 4,8 Proc. 2 Tage lang kalt digerirt. 150 Grm. des Filtrats hinterliessen 0,3451 Grm., also löst sich 1 Thl. in 435 Thln. Bei einem zweiten Versuche wurde erhalten 1 : 429, im Mittel 1 : 432.

b. Mit Salzsäure von 8,5 Proc. 2 Tage kalt digerirt. 100 Grm. hinterliessen 0,2115, 100 Grm. hinterliessen ferner 0,2104, also löst sich im Mittel 1 Thl. schwefelsaurer Strontian in 474 Thln. Salzsäure von 8,5 Proc.

c. Mit Essigsäure von 15,6 Proc. $\bar{A}, HO$ 2 Tage kalt digerirt. 100 Grm. hinterliessen 0,0126, — 100 Grm. hinterliessen ferner 0,0129 Grm., also löst sich 1 Thl. schwefelsaurer Strontian im Mittel in 7843 Thln. obiger Essigsäure.

24. Löslichkeit des kohlensauren Strontians in kaltem Wasser (zu §. 72. b.).

Frisch gefällter, völlig ausgewaschener SrO, CO_2 wurde mit destillirtem Wasser unter häufigem Umschütteln einige Tage lang kalt digerirt. 84,820 Lösung hinterliessen abgedampft 0,0047 geglühten Rückstand. 1 Thl. erfordert somit 18045 Thle. Wasser zur Lösung.

25. Löslichkeit des kohlensauren Strontians in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält (zu §. 72. b.).

Eine andere Portion des in 24. genannten kohlensauren Strontians wurde 4 Wochen lang mit der genannten Flüssigkeit wie in Nro. 24 digerirt. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0015 Grm. SrO, CO_2, also erfordert 1 Thl. 56545 Thle.

Fällt man Chlorstrontiumlösung mit kohlensaurem Ammon und Ammon nach §. 102. 2. a., so wird das Filtrat nach Zusatz von Alkohol durch Schwefelsäure nicht getrübt.

26. Löslichkeit des kohlensauren Kalks in Wasser, welches Ammon und kohlensaures Ammon enthält (zu §. 73. b.).

Reine verdünnte Chlorcalciumlösung wurde mit kohlensaurem Ammon und Ammon gefällt, 24 Stunden stehen gelassen, dann filtrirt. 84,82 Grm. hinterliessen 0,0013 Grm. CaO, CO_2, also erfordert 1 Thl. 65246 Thle.

27. Verhalten des kohlensauren Kalks beim Glühen in einem Platintiegel (zu §. 73. b.).

0,7955 Grm. völlig trockenen kohlensauren Kalkes wurden in einem kleinen und dünnen Platintiegel der allmählich gesteigerten, zuletzt möglichst starken Hitze einer guten Berzelius'schen Lampe ausgesetzt. Der Tiegel war offen und lag schief. Nach der ersten $^1/_4$ Stunde wog der Rückstand 0,6482, — nach $^1/_2$ Stunde 0,6256, — nach 1 Stunde 0,5927, — nach $^5/_4$ Stunden ebensoviel. Dies entspricht 74,5 Proc. (berechnet 56,00 Proc. Kalk). Also war noch lange nicht alle CO_2 ausgetrieben.

28. Zusammensetzung des bei 100° C. getrockneten oxalsauren Kalkes (zu §. 73. c.).

0,8510 reiner, scharf getrockneter kohlensaurer Kalk, in Salzsäure gelöst, mit oxalsaurem Ammon und Ammon gefällt, auf gewogenem Filter bei 100° C. getrocknet bis zu constantem Gewicht, gaben 1,2461 oxalsauren Kalk. Berechnet man denselben als $CaO, C_2O_3 + aq.$, so enthält die gefundene Menge 0,4772 CaO = 56,07 Proc. im kohlensauren Kalk. — Die Rechnung verlangt 56,00 Procent.

29. Verhalten des frisch geglühten Aetzkalks an der Luft (zu §. 73. d.).

0,5599 Grm. Aetzkalk, durch Glühen von oxalsaurem Kalk über dem Gebläse erhalten, wogen im bedeckten Platintiegel im Gehäuse der Wage stehend nach 1 Minute 0,5599, — nach 2 Minuten 0,5605, — nach 6 Minuten 0,5609, — nach 17 Minuten 0,5625. — Der den Aetzkalk enthaltende Platintiegel befand sich vor der ersten Wägung 15 Minuten lang im Exsiccator.

30. Verhalten der schwefelsauren Magnesia an der Luft und beim Glühen (zu §. 74. a.).

0,8135 Grm. völlig reine, wasserfreie MgO, SO_3 nahmen an einem klaren, warmen Junitage in einem bedeckten Platintiegel während $^1/_2$ Stunde um 0,004 Grm. an Gewicht zu, — während 12 Stunden um 0,067 Grm. — Im offenen Tiegel konnte sie wegen fortwährenden Zunehmens nicht mit Genauigkeit gewogen werden.

0,8135 Grm. verloren, eine Zeit lang ganz schwacher Glühhitze ausgesetzt, an Gewicht nichts, — 5 Minuten stark roth geglüht, nahmen sie um 0,0075 Grm. ab. Der Rückstand löste sich alsdann in Wasser nicht mehr klar. — Etwa 0,2 Grm. reine schwefelsaure Magnesia in einem kleinen Platintiegel 15 bis 20 Minuten lang der Hitze eines sehr guten Gasgebläses ausgesetzt, lieferten mit verdünnter Salzsäure eine Lösung, die mit Chlorbaryum nicht die mindeste Trübung gab.

31. Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia in reinem Wasser (zu §. 74. b.).

a. Frisch gefällte basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia wurde, nachdem sie mit Wasser vollkommen ausgewaschen worden war, mit Wasser von etwa 15° C. unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang digerirt.

84,82 Grm. der abfiltrirten Lösung hinterliessen . . . . . . 0,0047 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia.

b. Derselbe Niederschlag wurde auf gleiche Weise 3 × 24 Stunden digerirt.

84,42 Grm. Filtrat hinterliessen . . . . 0,0043 Grm.

Mittel 0,0045 Grm.

entsprechend 0,00552 wasserfreiem Doppelsalz. Also löst sich 1 Thl. desselben in 15293 Thln. reinen Wassers.

Die kalt gesättigte Lösung gab, mit Ammon versetzt, nach kurzer Zeit einen deutlichen krystallinischen Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron blieb sie völlig klar, auch nach 2 Tagen zeigte sich kein Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron und Ammon entstand ein dem Anscheine nach ebenso starker Niederschlag, als durch Ammon allein.

32. Verhalten saurer Lösungen von pyrophosphorsaurer Magnesia zu Ammon (zu §. 74. c.).

0,3985 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia wurden mehrere Stunden in der Wärme mit concentrirter Schwefelsäure behandelt. Dieselbe wirkte nicht bemerklich ein. Erst nachdem etwas Wasser zugesetzt war, löste sich der Niederschlag. Die längere Zeit erhitzte Flüssigkeit lieferte bei Zusatz von überschüssigem Ammon einen ganz krystallinischen Niederschlag. Nach 18 Stunden wurde filtrirt. Erhalten wurden 0,3805 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 95,48 Proc. — Im Filtrat gab phosphorsaures Natron einen geringen Niederschlag, welcher 0,0150 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 3,76 Proc. lieferte.

0,3565 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia wurden in 3 Grm. Salpetersäure von 1,200 specif. Gewicht gelöst, erhitzt, verdünnt und mit Ammon gefällt. Wieder erhalten wurden 0,3485 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, d. i. 98,42 Proc., — 0,4975 Grm. wurden mit 7,6 Grm. derselben Salpetersäure auf gleiche Weise behandelt. Wieder erhalten wurden 0,4935 Grm., d. i. 99,19 Proc.

0,786 Grm. auf gleiche Weise mit 16,2 Grm. Salpetersäure behandelt, lieferten 0,7765 Grm., d. i. 98,79 Proc.

Demnach:

Verhältniss der $2 MgO, PO_5$ *zur Salpetersäure.*

	Wieder erhalten.	Verlust.
1 : 9	98,42 Proc.	1,58
1 : 15	99,19 „	0,81
1 : 20	98,79 „	1,21

33. Löslichkeit der reinen Magnesia in Wasser (zu §. 74. d.).

a. *In kaltem.*

Völlig reine, wohl krystallisirte schwefelsaure Magnesia wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem und kaustischem Ammon gefällt, der Niederschlag aufs Vollständigste ausgesüsst (er enthielt trotzdem noch eine entdeckbare Spur Schwefelsäure), in reiner Salpetersäure mit Vermeidung eines Säureüberschusses gelöst, neuerdings mit kohlensaurem und reinem Ammon gefällt und der Niederschlag wiederum aufs Vollständigste ausgewaschen. — Die so gewonnene, völlig reine basisch kohlensaure Magnesia wurde in einem Platintiegel bis zu völlig constant bleibendem Gewicht geglüht, dann mit de-

stillirtem Wasser, welches beim Abdampfen keine Spur fixen Rückstand liess, auch von Chlor vollkommen frei war, unter häufigem Umschütteln 24 Stunden kalt digerirt.

α. 84,82 Grm. gaben, vorsichtig in einer Platinschale abgedampft, geglühten Rückstand 0,0015; demnach erfordert 1 Thl. reine Magnesia . . 56546 Theile kaltes Wasser.

Nachdem die Magnesia noch weitere 48 Stunden mit dem Wasser digerirt worden war, lieferten

β. 84,82 Grm. 0,0016, demnach erfordert 1 Thl. 53012

γ. 84,82 Grm. 0,0015 56546

also im Mittel 55368

Die kalt bereitete Magnesialösung reagirt schwach, aber deutlich, alkalisch, am deutlichsten ist die Reaction sichtbar, wenn man sehr schwach geröthete Lackmustinctur damit vermischt; übrigens lässt sie sich auch an schwach geröthetem Lackmuspapier, sowie an Curcuma- und Georginenpapier recht gut wahrnehmen, sofern man die Papiere nur einige Zeit mit der Lösung in Berührung lässt.

Von kohlensauren Alkalien wird die Lösung weder so, noch beim Kochen getrübt.

Mit phosphorsaurem Natron bleibt sie ebenfalls klar, setzt man aber Ammon zu, so trübt sie sich nach kurzem Schütteln, und es scheidet sich nach einigem Stehen ein deutlicher Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia ab.

b. *In heissem.*

Kocht man reine Magnesia mit Wasser, so erhält man eine Lösung, welche sich in jeder Beziehung wie eine kalt bereitete verhält. Beim Erkalten trübt sie sich nicht, ebenso wenig trübt sich eine kalt bereitete Lösung beim Kochen. — 84,82 Grm. kochend bereiteter Lösung hinterliessen 0,0016 Grm. Mg O.

84. Löslichkeit der reinen Magnesia in Chlorkalium- und Chlornatrium-Lösung (zu §. 74. d.).

Drei gleich grosse Kochflaschen wurden folgendermaassen beschickt:

1. Mit 1 Grm. reinem Chlorkalium, 200 CC. Wasser und etwas vollkommen reiner und kohlensäurefreier Magnesia.

2. Mit 1 Grm. reinem Chlornatrium, 200 CC. Wasser und etwas reiner Magnesia.

3. Mit 200 CC. Wasser und etwas reiner Magnesia.

Der Inhalt der 3 Kochflaschen wurde zum Sieden erhitzt und 40 Minuten darin erhalten. Nach dieser Zeit wurden alle 3 Lösungen abfiltrirt und die klaren Filtrate mit gleichen Mengen einer Mischung von phosphorsaurem Natron, Chlorammonium und Ammon versetzt. Nach 12 Stunden war in 3. nur eine sehr geringe, in 1. und 2. eine erheblich stärkere Fällung zu bemerken.

85. Fällbarkeit der Thonerde durch Ammon etc. (zu §. 75. a.).

a. Versetzt man eine neutrale Thonerde- oder auch Alaunlösung mit Ammon, so entsteht, wie bekannt, ein gelatinöser Niederschlag von Thonerde-

hydrat. Vermehrt man den Zusatz des Ammons, so dass es zuletzt in bedeutendem Ueberschuss vorhanden ist, so verschwindet der Niederschlag mehr und mehr, ihn ganz zu lösen gelingt jedoch nicht.

b. Giesst man einen Tropfen einer verdünnten Alaunlösung in viel Ammon, so erhält man nach dem Umschütteln eine fast völlig klare Lösung, nach längerem Stehen setzen sich jedoch auch aus einer solchen leichte Flocken ab.

c. Filtrirt man eine mit viel Ammon versetzte Thonerdelösung

α. und erhitzt das Filtrat anhaltend zum Kochen, so scheiden sich allmählich in dem Verhältniss, in welchem der Ammonüberschuss entweicht, Flocken von Thonerdehydrat aus;

β. und versetzt das Filtrat mit Salmiaklösung, so scheidet sich alsobald ein sehr bemerklicher flockiger Niederschlag von Thonerdehydrat ab; in der Art, dass bei genügender Menge Salmiak alles gelöst gewesene Thonerdehydrat sich ausscheidet;

γ. und versetzt das Filtrat mit anderthalb-kohlensaurem Ammon, so zeigt sich dieselbe Erscheinung wie bei β.;

δ. und versetzt das Filtrat mit Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung, so scheidet sich kein Niederschlag ab. Nach mehreren Tagen setzen sich (in Folge des durch Verdunstung verminderten Ammongehaltes) leichte Flocken ab.

d. Fällt man eine neutrale Thonerdelösung mit kohlensaurem Ammon oder eine durch Salzsäure oder Salpetersäure stark saure mit reinem Ammon, oder setzt man, sofern man mit einer neutralen zu thun hat, ausser dem Ammon noch eine genügende Menge Salmiak hinzu, so kommt auch bei Ueberschuss der Fällungsmittel keine Thonerde in Lösung, wie daraus zu ersehen, dass die Filtrate auch bei fortgesetztem Erhitzen und Abdampfen völlig klar bleiben.

36. Fällbarkeit der Thonerde aus ihren Lösungen durch Schwefelammonium (zu §. 75. a.).

(Nach Versuchen meines früheren Assistenten, des Herrn J. Fuchs.)

a. 50 CC. einer Lösung von reinem Ammonalaun, welche enthielten 0,3939 Thonerde, wurden mit 50 CC. Wasser und 10 CC. Schwefelammoniumlösung versetzt und nach 10 Minuten filtrirt. Der Niederschlag wog geglüht 0,3825 Grm.

b. Derselbe Versuch wurde mit 100 CC. Wasser wiederholt. Erhalten 0,3759 Thonerde.

c. Derselbe Versuch wurde mit 200 CC. Wasser wiederholt. Erhalten 0,3642 Thonerde.

37. Fällbarkeit des Chromoxyds durch Ammon (zu §. 76. a.).

Concentrirte, wie verdünnte, mit Salzsäure versetzte, wie neutrale Lösungen von Chromchlorid und Chromalaun wurden mit Ammon im Ueberschuss versetzt. Nach der Fällung abfiltrirt, zeigten alle Filtrate rothe Farbe, — nach vorhergehendem Kochen abfiltrirt, erschienen, sofern das Kochen lange genug gedauert hatte, alle farblos.

38. Löslichkeit des basisch kohlensauren Zinkoxyds in Wasser (zu §. 77. a.).

Völlig reines, frisch (heiss) gefälltes, basisch kohlensaures Zinkoxyd wurde mit destillirtem Wasser erwärmt, dann viele Wochen unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Die klare Lösung gab mit Schwefelammonium nicht den geringsten Niederschlag, auch nicht nach längerem Stehen.

84,82 Grm. hinterliessen 0,0014 Grm. Zinkoxyd, entsprechend basisch kohlensaurem Zinkoxyd (ZnO darin zu 74 Proc. angenommen) 0,0019. Demnach würde 1 Thl. erfordern 44642 Thle.

39. Verhalten des Schwefelzinks beim Auswaschen (zu §. 77. c.).

Bei diesen Versuchen wie auch bei den in No. 40 und 41 aufgeführten wurden die Schwefelmetalle aus den Lösungen der neutralen Salze unter Zusatz von Salmiak mit gelblichem Schwefelammonium gefällt, 24 Stunden verstopft stehen gelassen, und nun erst die klare Flüssigkeit, dann der Niederschlag auf 6 neben einander stehende, gleich grosse Filter gebracht, so dass jedes Filter etwa dieselbe Menge des betreffenden Schwefelmetalls, in No. 39 also Schwefelzink, enthielt. Das Auswaschen wurde sofort begonnen und ohne Unterbrechung fortgesetzt und zwar bei I. mit reinem Wasser, bei II. mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser, bei III. mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser, bei IV. mit Chlorammonium enthaltendem Wasser, später mit reinem Wasser, bei V. mit Schwefelwasserstoff und Salmiak enthaltendem, später mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, bei VI. mit Schwefelammonium und Salmiak enthaltendem Wasser, später bloss mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser.

Die Filtrate waren anfangs klar und farblos. Beim Auswaschen liefen die 3 ersten Filtrate trüb durch, II. am stärksten, III. am schwächsten trüb; die 3 letzten Filtrate blieben ganz klar. Nach Zusatz von Schwefelammonium blieben alle unverändert; die 3 ersten wurden nicht trüber, die drei letzten blieben klar. Salmiak wirkt somit entschieden günstig, und mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser lässt sich das Salmiak enthaltende verdrängen.

40. Verhalten des Schwefelmangans beim Auswaschen (zu §. 78. e.).

Die wie in 39 erhaltenen Filtrate waren anfangs klar und farblos; nachdem aber das Auswaschen einige Zeit fortgesetzt war, erschien I. farblos, schwach opalisirend, II. weisslich trüb, III. gelblich trüb, IV. farblos, schwach trüb, V. schwach gelblich, fast klar, VI. klar, gelblich. Es ist somit geradezu nothwendig, dass das Waschwasser anfangs Salmiak enthält, wenn es klar bleiben soll, — ebenso kann ein Zusatz von Schwefelammonium nicht vermieden werden, da alle ohne dessen Zusatz erhaltenen Waschwasser bei Zusatz von Schwefelammonium deutliche Schwefelmangan-Niederschläge lieferten.

41. Verhalten des Schwefelnickels (auch des Schwefelkobalts und Schwefeleisens) beim Auswaschen (zu §. 79. e.).

Bei den wie in 39 mit Schwefelnickel vorgenommenen Versuchen wurden die klaren Filtrate weggestellt, dann ausgewaschen. I., II. und III. liefen

trüb, IV., V. und VI. klar ab. Nach Beendigung des Auswaschens war I. farblos und klar, wurde aber bei Zusatz von Schwefelammonium braun, II. war schwärzlich klar und blieb so bei Zusatz von Schwefelammonium, III. war schmutzig gelb, klar und erlitt durch Schwefelammonium keine Veränderung, IV. erschien farblos, klar, wurde aber durch Schwefelammonium undurchsichtig schwarz, V. war schwach opalisirend und wurde durch Schwefelammonium braun und klar, VI. war schwach bräunlich opalisirend und erschien nach Zusatz von Schwefelammonium fast rein gelb und klar.

Schwefelkobalt und Schwefeleisen verhielten sich ganz ähnlich. Man ersieht, dass diese Schwefelmetalle bei Gegenwart von Salmiak im Waschwasser sich schneller oxydiren als bei Abwesenheit desselben, ausser in dem Falle, wenn Schwefelammonium zugegen ist.

Das Auswaschen mit Schwefelammonium enthaltender Flüssigkeit ist daher nothwendig und der anfängliche Zusatz von Salmiak sehr zu empfehlen, weil man dadurch der Gefahr nicht leicht ausgesetzt ist, ein trübes Filtrat zu erhalten.

42. Löslichkeit des kohlensauren Bleioxyds (zu §. 83. a.).

a. *In reinem Wasser.* Frisch gefälltes reines und wohl ausgewaschenes Salz wurde mit Wasser von mittlerer Temperatur 8 Tage unter häufigem Umschütteln digerirt. — 84,42 Grm. des Filtrats hinterliessen, unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure abgedampft, 0,0019 schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,00167 kohlensaurem Bleioxyd. Also löst sich 1 Thl. desselben in 50551 Thln. Wasser. — Diese Lösung blieb, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, völlig farblos, so dass auch beim Hindurchsehen durch die in einem Probecylinder befindliche Lösung von oben keine Färbung bemerkt werden konnte.

b. *In Wasser, welches ein wenig essigsaures Ammon und ausserdem kohlensaures Ammon nebst Ammon enthielt.* Eine sehr verdünnte Lösung von reinem essigsaurem Bleioxyd wurde mit kohlensaurem Ammon und Ammon im Ueberschuss versetzt, das Ganze gelinde erwärmt und mehrere Tage stehen gelassen. — 84,42 Grm. Filtrat hinterliessen, mit ein wenig Schwefelsäure abgedampft, 0,0041 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,0036 Grm. kohlensaurem Salz. — 1 Thl. desselben erfordert demnach 23450 Thle. obigen Lösungsmittels. — Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Durchsehen durch den Probecylinder von neben kaum, von oben deutlich wahrnehmbare Färbung. Nach längerem Stehen setzten sich Spuren von Schwefelblei ab.

c. *In Wasser, welches viel salpetersaures Ammon, ausserdem kohlensaures Ammon und Aetzammon enthielt.* Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Blei wurde mit Salpetersäure, dann mit kohlensaurem Ammon und Ammon im Ueberschuss versetzt, gelinde erwärmt und 8 Tage stehen gelassen. — Das Filtrat mit Schwefelwasserstoff versetzt, gab eine beim Hindurchsehen durch den Cylinder von neben wenig, von oben aber sehr deutlich zu erkennende Bräunung. Die Quantität des gelösten Bleies betrug unverkennbar etwas mehr als bei b.

43. Löslichkeit des oxalsauren Bleioxyds (zu §. 83. b.).

Eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit oxalsaurem Ammon und Ammon gefällt. Nach längerem Stehen abfiltrirt, zeigte das Fil-

trat zu Schwefelwasserstoff ein ganz ähnliches Verhalten wie das in No. 42. b. genannte Filtrat, d. h. die Flüssigkeit erschien beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben nicht, von oben schwach bräunlich. — Ein gleiches Verhalten wurde bei einem zweiten ähnlichen Versuche beobachtet, bei welchem der Lösung salpetersaures Ammon zugefügt worden war.

44. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in reinem Wasser (zu §. 83. d.).

Völlig ausgewaschenes schwefelsaures Bleioxyd wurde noch feucht mit Wasser übergossen und unter Umschütteln 5 Tage lang bei 10 bis 15° C. digerirt. 84,42 Grm. des Filtrats hinterliessen, bei 11° C. abfiltrirt, 0,0037 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also erfordert 1 Thl. 22816 Thle. reines Wasser von 11° C.

Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben wenig, von oben deutlich braune Färbung.

45. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in schwefelsäurehaltigem Wasser (zu §. 83. d.).

Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit einem Ueberschuss von verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, ganz gelinde erwärmt und der Niederschlag einige Tage hindurch absitzen gelassen. 80,31 Grm. Filtrat hinterliessen 0,0022 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also erfordert 1 Thl. 36504 Thle. obigen Lösungsmittels. Diese Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben farblose, von oben kaum ein wenig dunkler erscheinende Flüssigkeit.

46. Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in Wasser, welches Ammonsalze und freie Schwefelsäure enthält (zu §. 83. d.).

Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit ziemlich viel salpetersaurem Ammon, dann mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Nach einigen Tagen abfiltrirt, zeigte sich das Filtrat gegen Schwefelwasserstoffwasser fast völlig indifferent, von oben durch den Probecylinder gesehen, erschien es kaum merklich dunkler als reines Wasser.

47. Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds beim Glühen (zu §. 83. d.).

Bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmung des Schwefels geben Erdmann und Marchand (Journ. für prakt. Chem. XXXI, S. 385) an, dass das schwefelsaure Bleioxyd beim Glühen etwas Schwefelsäure verliere. — Um mich zu vergewissern, in welchem Grade dies stattfinde und ob hierdurch die Methode — Blei als schwefelsaures Salz zu bestimmen — eine bemerkliche Unsicherheit bekomme, erhitzte ich 2,2151 Grm. absolut reines PbO, SO_3 zum heftigsten Rothglühen über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug. Ich konnte nicht die mindeste Gewichtsabnahme bemerken. Keinesfalls betrug sie 0,0001 Grm.

48. Verhalten des Schwefelbleies beim Trocknen bei 100° C. (zu §. 83. f.).

Schwefelblei, aus einer Lösung von reinem essigsaurem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt, wurde, nachdem es getrocknet war, längere Zeit

bei 100° C. erhalten und von Zeit zu Zeit gewogen. Die folgenden Zahlen zeigen die bei 5 Wägungen erhaltenen Zunahmen:

I. 0,8154, II. 0,8164, III. 0,8313, IV. 0,8460, V. 0,864.

49. Verhalten des metallischen Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen mit Wasser (zu §. 84. a.).

Um mich zu überzeugen, in welcher Weise eine Abnahme des metallischen Quecksilbers beim Trocknen, sowie beim Kochen mit Wasser stattfinde, und ferner welche Art des Trocknens die beste sei, stellte ich die folgenden Versuche an:

6,4418 Grm. völlig reines in einem Uhrglase befindliches Quecksilber übergoss ich mit destillirtem Wasser, nahm dasselbe durch Abgiessen, sodann mittelst Fliesspapiers wieder so vollständig wie möglich weg und wog. Ich hatte jetzt 6,4412 Grm. Nachdem das Quecksilber einige Stunden an der Luft gestanden hatte, wog es 6,4411 Grm. — Ich stellte diese 6,4411 Grm. nunmehr bei einer Temperatur von etwa 17° C. unter eine Glocke neben Schwefelsäure. Nach 24 Stunden hatte sich das Gewicht nicht im mindesten geändert. — Ich brachte die genannte Menge Quecksilber in einen Kolben, übergoss mit viel destillirtem Wasser und kochte eine Viertelstunde lang heftig. Nach dieser Zeit brachte ich das Quecksilber wieder auf das Uhrglas, trocknete es mit Fliesspapier aufs Sorgfältigste und wog. Es betrug 6,4402 Grm. — Da ich fand, dass an einer Franze des Papiers eine Spur Quecksilber hängen geblieben war, wiederholte ich denselben Versuch mit den 6,4402 Grm. — Nach viertelstündigem Kochen mit Wasser ergab sich ein Verlust von 0,0004 Grm. — Die noch übrigen 6,4398 Grm., 6 Tage lang bei starker Sommerhitze an der Luft stehend, verloren nur 0,0005 Grm.

50. Verhalten des Kupferoxyds beim Glühen (zu §. 85. b.).

Reines Kupferoxyd (aus salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt) wurde in einem Platintiegel geglüht, alsdann neben Schwefelsäure erkaltet gewogen. — Seine Menge betrug 3,5420 Grm. Dasselbe wurde nun 5 Minuten lang über der Berzelius'schen Lampe möglichst stark geglüht, dann wie zuvor gewogen. Seine Menge betrug genau ebensoviel, — nach nochmaligem 5 Minuten langem Glühen hatte es ebenfalls weder ab- noch zugenommen.

51. Verhalten des Kupferoxyds an der Luft (zu §. 85. b.).

Ein Platintiegel mit 4,3921 Grm. schwach geglühtem Kupferoxyd (aus salpetersaurem Kupferoxyd bereitet) wurde mit seinem Deckel bedeckt 10 Minuten (im Winter in der warmen Stube) stehen gelassen. Sein Inhalt betrug jetzt 4,3939 Grm.

Das Kupferoxyd wurde jetzt möglichst heftig über der Weingeistlampe geglüht. — Nach 10 Minuten langem Stehen im bedeckten Tiegel hatte es nicht merklich, — nach 24 Stunden um 0,0036 Grm. zugenommen.

52. Verhalten des Schwefelwismuths beim Trocknen bei 100° C. (zu §. 86. g.).

0,4558 Grm. auf nassem Wege dargestelltes Schwefelwismuth wurden auf einem Uhrglase in den Exsiccator gebracht und bei mittlerer Temperatur stehen gelassen. Nach 3 Stunden betrug das Gewicht 0,4270, nach 6 Stunden 0,4258, nach 2 Tagen genau ebensoviel.

0,3602 Grm. des so getrockneten Schwefelwismuths wogen, 15 Minuten bei 100° C. getrocknet, 0,3596, nach einer weiteren halben Stunde 0,3599, nach einer weiteren halben Stunde 0,3603, nach zwei Stunden 0,3626. — Bei einem zweiten Versuche wurde das Trocknen 4 Tage lang fortgesetzt und eine ständige Gewichtszunahme beobachtet.

0,5081 Grm. im Exsiccator getrockneten Schwefelwismuths wurden in einem Schiffchen im Kohlensäurestrom erhitzt. Nach gelindem Glühen betrug die Menge 0,5002, nach nochmaligem Erhitzen 0,4992. Es verflüchtigte sich beim Glühen im Kohlensäurestrom sichtlich Schwefelwismuth.

53. Verhalten des Schwefelcadmiums zu Ammon etc. (zu §. 87. c.)

Reines, frisch gefälltes Schwefelcadmium wurde in Wasser vertheilt. Mit dieser Flüssigkeit wurden folgende Versuche gemacht:

a. Ein Theil wurde mit überschüssigem Ammon versetzt, kalt digerirt, dann filtrirt. — Die Lösung, mit Salzsäure versetzt, blieb vollkommen klar.

b. Ein Theil wurde mit überschüssigem Ammon heiss digerirt. Die Lösung blieb mit Salzsäure ebenfalls vollkommen klar.

c. Ein Theil wurde mit Cyankaliumlösung versetzt und nach längerer Digestion abfiltrirt. — Die Lösung blieb, nach Zusatz von Salzsäure, ebenfalls ganz klar.

d. Ein Theil wurde mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium versetzt, digerirt und filtrirt. — Die Lösung trübte sich nach Zusatz von Salzsäure rein weiss. — (Diese Versuche stellte ich an im Hinblick auf eine Bemerkung Wackenroder's im Repertor. der Pharm. von Buchner, 46, 226.)

54. Verhalten des gefällten Antimonsulfürs beim Trocknen (zu §. 90. a.).

0,4457 Grm. reines gefälltes Dreifach-Schwefelantimon, welche bei 100° C. constantes Gewicht gezeigt hatten, verloren, im Kohlensäurestrom bis zum Schwarzwerden erhitzt, 0,0011 Wasser. — 0,2899 Grm. im Exsiccator getrocknetes gefälltes Antimonsulfür verloren, bei 100° C. getrocknet, 0,0007, und 0,1932 Grm. des so bei 100° C. getrockneten gaben, im Kohlensäurestrom bis zum Schwarzwerden erhitzt, ab 0,0012, — nach stärkerem Erhitzen, wobei Schwefelantimondämpfe anfingen zu entweichen, betrug der Gesammtverlust gegenüber dem bei 100° C. getrockneten Schwefelantimon 0,0022 Grm. — 0,1670 Grm. bei 100° C. getrockneter Substanz verloren ferner, im Kohlensäurestrom bis zum Schwarzwerden erhitzt, 0,0005 Grm.

55. Bestimmung des Ammoniaks nach §. 99. 3.

Die Genauigkeit der Bestimmung des Ammoniaks durch Destillation ist seit Bearbeitung des §. 99 durch so viele Erfahrungen festgestellt, dass ich darauf verzichte meine älteren Versuche mitzutheilen.

56. Bestimmung des Baryts durch Fällung mit kohlensaurem Ammon (zu §. 101. 2. a.).

0,7553 reines geglühtes Chlorbaryum gaben, nach §. 101. 2. a. gefällt, 0,7142 BaO, CO_2, enthaltend 0,554719 BaO = 73,44 Proc. (100 Thle. BaCl hätten liefern müssen 73,59), es wurden somit erhalten 99,79 statt 100,00.

57. Bestimmung des Baryts in organischen Salzen (zu §. 101. 2. b.).

0,686 Grm. traubensaurer Baryt [2 (Ba O, $\overline{U}$v) + 5 aq.] gaben, nach §. 101. 2. b. behandelt, 0,408 kohlensauren Baryt = 0,3169 Ba O = 46,20 Proc. (berechnet 46,38 Proc.), d. i. 99,61 statt 100,00.

58. Bestimmung des Sr O als Sr O, SO_3 (zu §. 102. 1. a.).

a. 1,2398 Sr Cl gaben, in Wasser gelöst, mit SO_3 im Ueberschuss gefällt (der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen) 1,4113 Sr O, SO_3 = 0,795408 Sr O = 64,15 Proc., berechnet 65,38 Proc., d. i. 98,12 statt 100,00.

b. 1,1510 Sr O, CO_2 gaben, in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit SO_3 aus ziemlich verdünnter Lösung gefällt (der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen), 1,4024 Sr O, SO_3 = 0,79039 Sr O = 68,68 Proc., berechnet 70,07 Proc., d. i. 98,02 statt 100,00.

59. Bestimmung des Strontians als Sr O, SO_3 mit Correction (zu §. 102. 1. a.).

Das Filtrat betrug bei dem Nro. 58. b. beschriebenen Versuche 190,840 Grm. Da 11 862 Thle. schwefelsäurehaltiges Wasser nach Nro. 22 1 Thl. schwefelsauren Strontian lösen, so lösen 190,840 Grm. 0,0161 Grm. — Das Waschwasser betrug 63,610 Grm. — Da nach Nro. 21 6895 Thle. Wasser 1 Thl. Sr O, SO_3 lösen, so lösen 63,610 Grm. 0,0092 Grm.

Addirt man zu der oben erhaltenen Menge Sr O, SO_3 = 1,4024 die in Auflösung übergegangenen Antheile 0,0161 und 0,0092, so erhält man im Ganzen 1,4277 Grm., entsprechend 0,80465 Sr O, d. i. 69,91 Proc. im Sr O, CO_2 (berechnet 70,07) oder 99,77 statt 100,00.

60. Bestimmung des Strontians als kohlensaurer Strontian (zu §. 102. 2.).

1,3104 Chlorstrontium gaben, nach §. 102. 2. gefällt, 1,2204 Sr O, CO_2, enthaltend 0,8551831 Sr O = 65,26 Proc. (berechnet 65,38), somit wurden erhalten 99,82 statt 100,00.

61. Bestimmung des CaO als CaO, SO_3 durch Fällung (zu §. 103. 1. a.).

(Zu den Versuchen Nro. 61 bis 64 wurde chemisch reiner, lufttrockener kohlensaurer Kalk verwendet, in dessen einem Theil durch sehr vorsichtiges Erhitzen die Menge des wasserfreien kohlensauren Kalkes bestimmt worden war. 0,7647 Grm. gaben nämlich 0,7581, nach nochmaligem höchst gelindem Glühen änderte sich das Gewicht nicht. Hieraus berechnen sich für den angewandten lufttrockenen kohlensauren Kalk 55,516 Proc. Kalk.)

1,1860 Grm. des besagten lufttrockenen Ca O, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 103. 1. a. mit Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt, 1,5949 Ca O, SO_3, enthaltend 0,65598 Ca O, d. i. 55,31 Proc. (berechnet 55,51), somit wurden erhalten 99,64 statt 100,00.

62. Bestimmung des CaO als CaOCO_2 durch Fällung mit kohlensaurem Ammon und Auswaschen mit reinem Wasser (zu §. 103. 2. a.)

1,1437 des in Nro. 61 genannten lufttrockenen Ca O, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und wie angegeben gefällt, 1,1243 Grm. wasserfreien Ca O, CO_2,

enthaltend 0,629608 CaO = 55,05 Proc. (berechnet 55,51), also wurden erhalten 99,17 statt 100,00.

63. Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung mit oxalsaurem Ammon aus alkalischer Lösung (zu §. 103. 2. b. α.).

1,1734 des in Nro. 61 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 103. 2. b. α. behandelt, 1,1632 CaO, CO_2 (Reaction nicht alkalisch), enthaltend 0,651392 = 55,513 Proc. (berechnet 55,516 Proc.), demnach wurden gefunden 99,99 statt 100,00.

64. Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung als $CaO, \bar{O}$ aus saurer Lösung (zu §. 103. 2. b. β.).

0,8570 des in Nro. 61 genannten lufttrockenen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 103. 2. b. β. gefällt, 0,8476 CaO, CO_2 (nicht alkalisch reagirend, durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammon sein Gewicht nicht im mindesten verändernd), enthaltend 0,474656 CaO = 55,39 Proc. (berechnet 55,51), demnach gefunden 99,78 statt 100,00.

65. Maassanalytische Bestimmung des als oxalsaurer Kalk gefällten Kalkes (zu §. 103. 3. a. und b.).

In einer und derselben Lösung von reinem Chlorcalcium wurde in 10 CC. der Kalk zweimal gewichtsanalytisch (Fällung mit oxalsaurem Ammon, Wägung als CaO, CO_2), zweimal alkalimetrisch nach §. 103. 3. a. und zweimal durch Fällung mit oxalsaurem Ammon und Bestimmen der im Niederschlage enthaltenen Oxalsäure mit Chamäleonlösung bestimmt. Die erhaltenen Resultate waren folgende:

a. gewichtsanalytisch.	b. alkalimetrisch.	c. mit Chamäleonlösung.
0,5617 CaO, CO_2	0,5614	0,5613
0,5620 „	0,5620	0,5620.

66. Fällung des essigsauren Zinkoxyds durch Schwefelwasserstoff (zu §. 108. b.).

a. Eine Lösung von reinem essigsaurem Zinkoxyd wurde mit Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss behandelt. Die nach einigem Stehen abfiltrirte Lösung blieb, mit Ammon versetzt, anfangs vollkommen klar; nach langem Stehen hatten sich wenige kaum sichtbare Flocken abgeschieden.

b. Ebenso verhielt sich eine Lösung von essigsaurem Zinkoxyd, der vor dem Fällen mit Schwefelwasserstoff ziemlich viel Essigsäure zugesetzt worden war.

67. Bestimmung des Eisens als Eisensulfür (zu §. 113. 2.).

10 CC. einer reinen Eisenchloridlösung lieferten, mit Ammon gefällt, 0,1453 Eisenoxyd, entsprechend 0,10171 Eisen.

10 CC. lieferten, mit Ammon und Schwefelammonium gefällt und nach §. 113. 2. behandelt, 0,1596 Eisensulfür, entsprechend Eisen 0,10157.

10 CC. lieferten ferner 0,1605 Eisensulfür, entsprechend 0,1021 Eisen.

68. Bestimmung des Bleies als chromsaures Bleioxyd (zu §. 116. 4.)

In 1,0083 Grm. reinem salpetersaurem Bleioxyd wurde der Gehalt an Blei nach §. 116. 4. als chromsaures Bleioxyd bestimmt. Der Niederschlag wurde auf gewogenem Filter gesammelt und bei 100° C. getrocknet. Erhalten 0,9871 Grm., entsprechend 0,67833 Bleioxyd oder 67,3 Proc. im salpetersauren Bleioxyd. Die Berechnung erfordert 67,4 Proc.

0,9814 salpetersaures Bleioxyd lieferten ferner 0,9625 Grm. chromsaures Bleioxyd, entsprechend 67,4 Proc.

69. Bestimmung des Kupfers durch Fällung mit Zink in der Platinschale (zu §. 119. 2. a.).

30,8820 Grm. reiner Kupfervitriol wurden in Wasser zu 250 CC. gelöst. 10 CC. der Lösung enthielten somit 0,31387 Grm. metallisches Kupfer.

a. Aus 10 CC. derselben wurden durch Fällung mit Zink in einer Platinschale erhalten 0,3140 = 100,06 Proc.

b. Aus 10 CC. wurden ferner erhalten 0,3138 = 100,00 Proc.

70. Verhalten des durch Zink gefällten Kupfers beim Glühen im Wasserstoffstrome (zu Bd. I. S. 333, Anmerk.).

0,7961 Grm. mit Zink im Platintiegel aus einer mit Salzsäure angesäuerten verdünnten Kupfervitriollösung gefälltes, erst mit Wasser, dann mit Alkohol gut ausgewaschenes und bei 100° C. getrocknetes Kupfer wogen nach viertelstündigem Glühen im Wasserstoffstrome 0,7952 Grm.

71. Bestimmung des Kupfers als Kupferrhodanür (zu §. 119. 3. b.).

0,5965 Grm. reiner Kupfervitriol wurden in wenig Wasser gelöst und nach Zusatz von überschüssiger schwefliger Säure mit Rhodankalium gefällt. Der wohl ausgewaschene, bei 100° C. getrocknete Niederschlag wog 0,2893, entsprechend 0,1892 CuO = 31,72 Proc. — Da nun der Kupfervitriol 31,83 Proc. enthält, so wurden erhalten 99,66 statt 100.

72. Bestimmung des Kupfers nach der de Haen'schen Methode (zu §. 119. 4. a.).

Je 10 CC. Kupfervitriollösung, enthaltend 0,0254 Grm. metallisches Kupfer, wurden mit Jodkalium, dann mit 50 CC. einer Lösung von schwefliger Säure versetzt (50 CC. entsprechend 12,94 CC. Jodlösung). Nach Zusatz von Stärkekleister wurde Jodlösung zugefügt bis zur Blaufärbung.

Es waren erforderlich:

a. 4,09
b. 3,95
c. 4,06
d. 3,95

Da 100 CC. Jodlösung enthielten 0,58043 Jod, so berechnen sich hieraus folgende Resultate:

a.	0,0256 Cu	statt	0,0254		
b.	0,0260	„	„	„	
c.	0,0257	„	„	„	
d.	0,0260	„	„	„	

Ein mit 100 CC. derselben Kupferlösung angestellter Versuch lieferte 0,2606 statt 0,254 Kupfer. — Als zu 10 CC. der Kupferlösung salpetersaures Ammon und etwas verdünnte Salzsäure gesetzt wurde, gebrauchte man zum Zurücktitriren 3,5 und 3,4 CC. statt 4,00, also war viel mehr Jod ausgeschieden, als dem Kupferoxyd entsprach.

73. Wirkung von Cyankaliumlösung auf ammoniakalische Kupferlösung (zu §. 119. 4. b.)

a. Je 10 CC. Kupfervitriollösung, enthaltend 0,1 Grm. Vitriol, wurden mit Ammonflüssigkeit in steigenden Mengen und so viel Wasser versetzt, dass die Concentration bei allen gleich war, dann Cyankaliumlösung zugetröpfelt, bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Man brauchte folgende Quantitäten:

Kupferlös.	Ammonflüss.	Wasser	Cyankaliumlös.
10 CC.	4 CC.	12	6,7
10 CC.	8 CC.	8	6,85
10 CC.	16 CC.	0	7,1

Auch neutrale Ammonsalze sind von Einfluss, wie nachstehende, einen Tag später mit denselben Lösungen angestellte Versuche zeigen

Kupferlös.	Ammonfl.	Wasser etc.	Cyankaliumlös.
10 CC.	2 CC.	14 CC.	6,70
10 CC.	2 CC.	14 CC. Salmiaklösung (1:10)	7,40
10 CC.	6 CC.	10 CC. Wasser 4 CC. SO_3 dil. (1:5)	7,00
10 CC.	2 CC.	8 CC. NH_4O, NO_5 (1:10) 6 CC. Wasser	7,30

b. Je 10 CC. Kupfervitriollösung, enthaltend 0,1 Grm. Vitriol, wurden mit 10 CC. einer Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammon (1:10) versetzt und theils nach Zusatz von Wasser, theils nach Zusatz von neutralen Ammonsalzlösungen mit Cyankaliumlösung bei 60° C. bis zum Verschwinden der blauen Farbe versetzt. Man gebrauchte:

Kupferlösung	Kohlens. Ammon	Wasser etc.	Cyankaliumlös.
10 CC.	10 CC.	10 CC. Wasser	16,4
10 CC.	10 CC.	10 CC. Wasser	16,6
10 CC.	10 CC.	10 CC. schwefelsaur. Ammon (1:10)	16,9
10 CC.	10 CC.	10 CC. schwefelsaur. Ammon (1:10)	17,1

Kupferlösung	Kohlens. Ammon	Wasser etc.	Cyankaliumlös.
10 CC.	10 CC.	10 CC. salpetersaur. Ammon (1:10)	17,0
10 CC.	10 CC.	10 CC. salpetersaur. Ammon (1:10)	17,1
10 CC.	10 CC.	10 CC. Chlorammonium (1:10)	17,1
10 CC.	10 CC.	10 CC. Chlorammonium (1:10)	17,1

Ein Zusatz von zwei Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1:20), wie solchen Fleck anräth, erleichtert das Treffen der Endreaction nicht wesentlich, da die gegen das Ende hin roth gefärbte Lösung durch weiteres Cyankalium allmählich schwach gelb wird und sich dann auch nach Zusatz von mehr Cyankalium erst nach einigem Stehen vollständig entfärbt.

74. Fällung des salpetersauren Wismuthoxyds durch kohlensaures Ammon (zu §. 120. 1. a.).

Versetzt man eine Wismuthlösung mit Wasser, dann mit kohlensaurem Ammon und Ammon, und filtrirt ohne zu erwärmen ab, so färbt sich das Filtrat beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser dunkel schwarzbraun; erhitzt man die trübe Mischung aber vor dem Filtriren eine kurze Zeit bis fast zum Kochen, so wird das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr oder doch nur so wenig gebräunt, dass man die Farbenveränderung beim Hindurchsehen von oben durch ein ganz mit der Flüssigkeit gefülltes Proberöhrchen kaum mehr wahrnehmen kann. — Die Erscheinung bleibt sich gleich, sowohl wenn die Wismuthlösung viel, als auch wenn sie wenig freie Salpetersäure enthält.

75. Bestimmung des Antimons als Schwefelantimon (zu §. 125. 1.).

0,559 Grm. reinster lufttrockener Brechweinstein lieferten, nach §. 125. 1. behandelt, 0,2902 Grm. bei 100° C. getrocknetes Schwefelantimon, gleich 0,2492 Grm. oder 44,58 Proc. Antimonoxyd; beim Erwärmen im Kohlensäurestrom, bis der Niederschlag schwarz wurde, verlor derselbe, vom Theil aufs Ganze berechnet, 0,0079 Grm., somit blieben 0,2823 Grm. wasserfreies Schwefelantimon, entsprechend 0,24245 Grm. oder 43,37 Proc. Antimonoxyd. Da nun im Brechweinstein 43,70 Proc. Antimonoxyd enthalten sind, so wurden beim blossen Trocknen bei 100° C. 102,01, dagegen beim Erhitzen bis zum Schwarzwerden 99,24 statt 100 erhalten.

76. Versuche, betreffend die maassanalytische Bestimmung des Antimons (zu §. 125. 3. a.).

5,0822 Grm. chemisch reiner Brechweinstein wurden zu 250 CC. gelöst.

Je 10 CC. der Lösung wurden mit verschiedenen Mengen kalt gesättigter Lösung von reinem doppelt-kohlensaurem Natron, ferner mit verschiedenen Wassermengen versetzt und nach Zusatz von je 2 CC. Stärkekleister Jodlösung

(100 CC. = 0,53064 Jod, entsprechend 0,30501 SbO_3) zugetröpfelt, bis zur eintretenden Jodamylumreaction.

1. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 5 CC. Lösung von NaO, HO, 2 CO_2 gebrauchten 29,9 Jodlösung bis zum ersten Eintritt einer beim Umschütteln einen Augenblick bleibenden röthlichen Färbung, 30,1 CC. bis zur entschiedenen blauen Färbung. Auch diese verschwand nach einiger Zeit wieder.

2. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 10 CC. Lösung von NaO, HO, 2 CO_2. Bei 29,2 CC. erste röthliche Färbung, sogleich wieder verschwindend, bei 29,4 CC. deutliche Blaufärbung, erst nach 1/4 Stunde wieder verschwindend.

3. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 20 CC. Lösung von NaO, HO, 2 CO_2. Bei 29,2 CC. erste röthliche Färbung, bei 29,5 deutliche, erst nach 1/4 Stunde verschwindende Blaufärbung.

4. 10 CC. Brechweinsteinlösung + 20 CC. Lösung von NaO, HO, 2 CO_2 + 100 CC. Wasser. Bei 29,2 erste röthliche Färbung, bei 29,5 deutliche Blaufärbung.

Die drei letzten Versuche gaben somit eine sehr befriedigende Uebereinstimmung. Da 29,5 CC. Jodlösung 0,08998 SbO_3 entsprechen und diese enthalten sind in 0,20329 Brechweinstein, so liefern die beiden letzten Versuche 44,26 Proc. Antimonoxyd im Brechweinstein. Die Formel erfordert (Sb = 122) 43,70. — Lässt man das erste Eintreten der röthlichen Färbung, welches beim Umrühren eine kurze Zeit bleibt, als Endreaction gelten, so wurden nur 29,2 CC. gebraucht, und man erhält die richtigere Zahl 43,81 Antimonoxyd im Brechweinstein.

77. Einwirkung von Jodlösung auf kohlensaure Natronlösung (zu §. 125. 3. a.).

Verwendet wurde eine Lösung von reinem, von reducirenden Substanzen vollkommen freiem, einfach-kohlensaurem Natron *), welche in 100 CC. 5 Grm. wasserfreies Salz enthielt. Die Jodlösung enthielt in 100 CC. 0,53064 Grm. Jod. Die Temperatur betrug 19,5° C. — Die Menge des dünnen Stärkekleisters, welche jeder Probe zugesetzt wurde, betrug 2 CC. Es wurde unterschieden:

a. der Punkt, bei dem die erste ganz schwach blaue Nüance eintrat;

b. der Punkt, bei dem die Flüssigkeit so blau erschien, als 30 CC. Wasser, die mit 2 CC. Stärkekleister und einem Tröpfchen Jodlösung versetzt wurden.

	NaO, CO_2-Lösung	Wasser	Jodlösung bis zum Eintreten von a.	b.
1.	20 CC.	0	0,2	0,4
2.	20 CC.	60	0,55	0,8
3.	20 CC.	120	0,8	1,2
4.	20 CC.	280	1,7	2,2

Zieht man bei 1. einen Tropfen, bei 2. zwei Tropfen, bei 3. 0,1 CC. und bei 4. 0,2 CC. Jodlösung ab, als diejenigen Mengen, welche reines, mit Stärkekleister versetztes Wasser zur Blaufärbung bedarf, so ersieht man aufs Deutlichste, dass eine und dieselbe Menge kohlensaures Natron eine um so grössere Menge Jod an der Jodamylumbildung verhindert, je bedeutender die Wassermenge ist.

*) Dasselbe war aus aufs Beste ausgewaschenem doppelt-kohlensaurem Natron bereitet. 20 CC. wurden durch einen Tropfen einer verdünnten Chamäleonlösung roth. Die Röthung blieb bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss.

78. Einwirkung von Jodlösung auf eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron (zu §. 125. 3. a.).

Die angewandte Lösung war kalt gesättigt, frei von einfach-kohlensaurem Natron und von reducirenden Substanzen. Die übrigen Verhältnisse waren wie in Nr. 77.

	Lösung von $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}2CO_2$	Wasser	Jodlösung bis zum Eintreten von a.	b.
1.	20 CC.	0		1 Tropfen
2.	20 CC.	60	1 Tropfen	0,05
3.	20 CC.	120	0,05	0,10
4.	20 CC.	280	0,10	0,25

Aus dieser Versuchsreihe ergibt sich, dass doppelt-kohlensaures Natron ohne Einfluss auf die Jodamylumreaction ist.

79. Bestimmung der arsenigen Säure mit Jodlösung (zu §. 127. 5. a. 1.).

2,5 Grm. reine arsenige Säure wurden in einer Auflösung von reinem kohlensaurem Natron gelöst. Man setzte zu der verdünnten Flüssigkeit Salzsäure bis eben zum Vorwalten und brachte schliesslich das Ganze auf 250 CC. — Alle Versuche wurden bei 20° C. angestellt.

1. 10 CC. dieser Lösung + 20 CC. einer bei 20° C. gesättigten Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron + 2 CC. Stärkekleister gebrauchten bis zur ersten röthlichen, nur kurz bleibenden Nüance 49,05, bis zur deutlichen Blaufärbung 49,25 CC. einer Jodlösung, welche in 100 CC. 0,53064 Jod enthielt.

2. Versuch wie 1., aber unter Zusatz von 250 CC. Wasser. — Erste hellbläuliche Nüance bei 49,1 CC., deutlich blaue bei 49,25 CC. Jodlösung.

3. Versuch wie 1., statt 20 CC. doppelt-kohlensaurer Natronlösung 10 CC. einer Lösung von einfach-kohlensaurem Natron (1 : 20). Letzteres Salz war aus ausgewaschenem doppelt-kohlensaurem Natron bereitet und absolut rein. — Erste röthliche Nüance bei 49,25, deutliche Blaufärbung bei 49,32.

4. Wie 3., nur statt der 10 CC. einfach-kohlensaurer Natronlösung deren 20. Deutliches Blau bei 49,27.

5. Wie 4., + 250 CC. Wasser. — Deutliches Blau bei 49,3.

6. Wie 5., nur statt der 20 CC. 50 CC. einfach-kohlensaure Natronlösung. Deutliches Blau bei 49,46 CC. Jodlösung.

Die Resultate stimmen somit gut überein. 49,0 CC. Jodlösung reichten offenbar hin, die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, sie entsprechen 0,1014 Grm. arseniger Säure, während 0,100 Grm. in den verwendeten 10 CC. Lösung wirklich enthalten waren.

80. Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia (zu §. 134. b. α.).

1,9159 und 2,0860 Grm. reines krystallisirtes phosphorsaures Natron lieferten, nach §. 134. b. α. behandelt, 0,5941 und 0,6494 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia. Hieraus ergeben sich im phosphorsauren Natron 19,83 und 19,91 Proc. Phosphorsäure statt 19,83.

81. Bestimmung der Phosphorsäure als phosphorsaures Uranoxyd (zu §. 134. c.).

Eine Lösung von reinem gewöhnlichem phosphorsaurem Natron lieferte, als 30 CC. derselben mit schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon nach §. 134. b. α. behandelt wurden, 0,3269 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, — 10 CC. enthielten somit 0,06982 Grm. Phosphorsäure.

10 CC. wurden nunmehr nach §. 134. c. mit essigsaurem Uranoxyd gefällt. Der nach dem Glühen mit etwas Salpetersäure behandelte und nochmals geglühte Niederschlag wog 0,3478 Grm., entsprechend 0,06954 Grm. Phosphorsäure.

82. Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs mit Jodlösung (zu §. 148. I. a.).

Die Versuchsreihe diente zur Entscheidung folgender Fragen:

a. Bleibt sich die Jodmenge gleich bei wechselnder Verdünnung?

b. Ist die Methode überhaupt richtig, d. h. findet wirklich die Umsetzung nach dem Schema statt: HS + J = JH + S?

Das angewandte Schwefelwasserstoffwasser befand sich in einem Kolben, durch dessen Kork zwei Röhren gingen; die eine war eine Heberröhre mit Quetschhahn zum Ablassen, die andere war kurz, an beiden Seiten offen und tauchte nicht in die Flüssigkeit.

Zur Frage a.:

α. Man brachte etwa 30 CC. Jodlösung in eine Flasche, tarirte sie, liess Schwefelwasserstoffwasser einfliessen, bis die gelbe Farbe eben verschwunden, verstopfte, wog, setzte Stärkekleister zu, dann Jodlösung, bis blau.

70,2 Grm. HS Wasser erforderten 23,4 CC. Jodlösung, 100 also 33,33 CC.
68,4 Grm. erforderten 22,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,20 CC.

β. Man verfuhr auf gleiche Weise, verdünnte aber mit luftfreiem Wasser.

61,5 Grm. H S Wasser + 200 Grm. Wasser erforderten 20,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,65 CC.
54,4 Grm. + 400 Grm. Wasser erforderten 17,7 CC. Jodlösung, 100 also 33,77.

Die verwandte Jodlösung enthielt im Cubikcentimeter 0,00498 Jod. Die Resultate sind als hinlänglich übereinstimmend zu betrachten, da bei zunehmendem Wasserzusatz die Menge der Jodlösung sich nothwendiger Weise etwas vermehren musste.

Zur Frage b.:

Nach a. enthielten, wenn man das Verhältniss 100 : 33,2 gelten lässt, 100 Grm. HS Wasser 0,02215 Grm. HS.

Es wurden jetzt 173,6 Grm. desselben Wassers unmittelbar darauf in eine salzsaure Lösung von arseniger Säure abgelassen, das Schwefelarsen nach 24 Stunden abfiltrirt, bei 100° C. getrocknet und gewogen. Erhalten 0,0920 Grm., entsprechend 0,03814 HS oder in Proc. 0,02197.

Es ist somit auch die zweite Frage bejahend entschieden.

83. Chlormagnesiumlösung löst oxalsauren Kalk (zu §. 154. 6.).

Setzt man zu Chlormagnesiumlösung etwas Chlorcalcium, dann wenig oxalsaures Ammon, so erhält man gar keinen Niederschlag, vermehrt man

die Menge des oxalsauren Ammons etwas, so entsteht anfangs kein, allmählich ein geringer Niederschlag.

Setzt man aber einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon zu, so schlägt sich aller Kalk, mit ihm aber auch oxalsaure Magnesia, nieder. — Hieraus ergibt sich, dass man bei Trennung beider Basen nothwendig einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammon anzuwenden hat, dann aber auch — bei Anwesenheit von grösseren Mengen von Magnesia — darauf gefasst sein muss, Magnesia mit dem Kalk zu fällen, wie sich dies deutlich aus Nr. 84 ergibt.

84. Versuche, betreffend die Trennung des Kalkes von der Magnesia (zu §. 154. 6.).

Zu den folgenden Versuchen wurde verwandt eine Chlorcalciumlösung, von der 10 CC. entsprachen 0,5618 CaO, CO_2, — eine Chlormagnesiumlösung, welche in 10 CC. 0,250 MgO enthielt, — eine Chlorammoniumlösung (1 : 8), Salmiakgeist, enthaltend 10 Proc. NH_3, — eine Lösung von 1 Thl. oxalsaurem Ammon in 24 Thln. Wasser, — Essigsäure, enthaltend 30 Proc. $\bar{A}HO$.

Die Fällung geschah bei gewöhnlicher Temperatur, — der Niederschlag des oxalsauren Kalks wurde nach 20 Stunden abfiltrirt.

a. Einfluss der Verdünnung.

α. 10 CC. $MgCl$, 10 CC. $CaCl$, 10 CC. NH_4Cl, 4 Tropfen NH_4O, 50 CC. Wasser, 20 CC. $NH_4O, \bar{O}$. Erhalten 0,5705 CaO, CO_2.

β. Wie α., statt 50 CC. 150 CC. Wasser. Erhalten 0,5670 CaO, CO_2.

b. Einfluss von Ammonüberschuss.

Wie a. β. + 10 CC. NH_4O. Erhalten 0,5614 Grm. CaO, CO_2.

c. Einfluss von Salmiaküberschuss.

Wie a. β. + 40 CC. NH_4Cl. Erhalten 0,5652 Grm.

d. Einfluss von Salmiak- und Ammonüberschuss.

Wie a. β. + 30 CC. NH_4Cl + 10 CC. NH_4O. Erhalten 0,5613.

e. Einfluss freier Essigsäure.

Wie a. β. — 4 Tropfen. NH_4O + 6 Tropfen $\bar{A}$. Erhalten 0,5594.

f. Einfluss von überschüssigem oxalsaurem Ammon in schwach alkalischer Lösung.

Wie a. β. + 20 CC. $NH_4\bar{O}$. Erhalten 0,5644 Grm. CaO, CO_2.

g. Einfluss von überschüssigem oxalsaurem Ammon in stark alkalischer Lösung.

Wie a. β. + 10 CC. NH_4O + 20 CC. $NH_4O, \bar{O}$. Erhalten 0,5644.

h. Einfluss von überschüssigem oxalsaurem Ammon bei Gegenwart von viel NH_4Cl und NH_4O.

Wie a. β. + 10 NH_4O + 30 NH_4Cl + 20 $NH_4O, \bar{O}$. Erhalten 0,5709.

i. Einfluss überschüssigen oxalsauren Ammons in durch $\bar{A}$ schwach saurer Lösung.

Wie a. β. — 4 Tropfen NH_4O + 6 Tropfen $\bar{A}$ + 20 CC. $NH_4O, \bar{O}$. — Erhalten 0,5661.

Es ist somit, wenn eine Lösung einigermaassen viel Magnesia enthält, stets Gefahr vorhanden, dass mit dem oxalsauren Kalk oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammonmagnesia niederfällt.

Eine zweite Versuchsreihe, wobei eine Auflösung von oxalsaurer Magnesia in Salzsäure mit Ammon unter mannigfach abgeänderten Umständen versetzt wurde und deren Details ich hier übergehe, lehrte gleichfalls, dass nach längerem Stehen stets oxalsaure Magnesia oder oxalsaure Ammonmagnesia sich

ausscheidet, wenn die Menge der in Lösung befindlichen Magnesia einigermaassen bedeutend ist, und dass dies sowohl beim Stehen in der Kälte als beim Stehen in der Wärme der Fall ist.

Eine dritte Versuchsreihe umfasste endlich die durch doppelte Fällung ausgeführte Trennung des Kalks von der Magnesia, genau nach §. 154 (36). Die angewandten Lösungen waren die oben besprochenen mit Ausnahme der Chlormagnesiumlösung, welche in 10 CC. 0,2182 Grm. Mg O enthielt.

10 CC. Ca Cl, 30 CC. Mg Cl, 20 CC. NH_4 Cl, 300 CC. Wasser, 6 Tropfen Ammon, oxalsaures Ammon in genügendem Ueberschuss. Erhalten 0,5621 und 0,5652, im Mittel 0,5636 statt 0,5618 Ca O, CO_2, ferner 0,6660 und 0,6489 Mg O, im Mittel 0,6574 statt 0,6546.

85. Empfindlichkeit verschiedener Metalllösungen gegen Schwefelwasserstoff (zu Bd. II. 193.).

Zu je 500 CC. einer sehr verdünnten wässerigen Schwefelwasserstofflösung, enthaltend 0,003 HS in 1000 Thln., wurde gesetzt:

a. Cu Cl, gab schwärzliche Färbung.

b. As O_3 in H Cl, gab erst nach 12 Stunden einen Niederschlag. Die Flüssigkeit war nach dieser Zeit noch nicht vollständig abgesetzt.

c. CdCl, gab schon nach einer Stunde einen schönen flockigen Niederschlag.

d. Ag O, N O_5. Die Flüssigkeit erschien schwärzlich. Erst nach 12 Stunden hatte sich der Niederschlag völlig abgesetzt.

e. Hg Cy. Die Flüssigkeit erschien schwärzlich. Erst nach 12 Stunden hatte sich der Niederschlag abgesetzt.

86. Versuch, Schwefelwasserstoff mit Cadmiumlösung zu bestimmen (zu Bd. II. S. 193.).

230,3 Grm. desselben Schwefelwasserstoffwassers, welches in den Versuchen Nr. 82 gedient hatte und das in 100 Grm. 0,02215 HS enthielt, wurden mit Chlorcadmiumlösung im Ueberschuss versetzt, nach 24 Stunden filtrirt und der bei 100° C. getrocknete Niederschlag gewogen. Erhalten 0,2395. Wäre der Niederschlag reines Schwefelcadmium gewesen, so würden sich daraus 0,0247 Proc. HS berechnen, somit zu viel. Man verpuffte daher eine Probe des Niederschlages mit kohlensaurem Natron und Salpeter und prüfte den Rückstand auf Chlor. Es trat deutliche Reaction ein.

87. Bestimmung der Kohlensäure im Selterser Wasser (zu Bd. II. S. 211.).

In dem Niederselterser Mineralwasser wurde die Gesammtkohlensäure genau nach der Bd. II, Seite 211. 5 angegebenen Weise bestimmt. Dabei wurden folgende Resultate erhalten:

1. *Wasser oben aus dem Schachte* (mittelst eines Stechhebers der Quelle entnommen und in mit Kalkhydrat und Chlorcalcium beschickte Flaschen gebracht):

221,331 Wasser lieferten 0,7640 Kohlensäure, entsprechend 3,45184 p. M.
221,246 „ „ 0,7654 „ „ 3,45949 „

2. *Wasser aus der Tiefe des Schachtes* (mittelst des Bd. II, Seite 189, Fig. 78 abgebildeten Apparates der Quelle entnommen):

250,398 Wasser lieferten 0,8654 CO_2, entsprechend . . . . 3,45609 p. M.
230,044 „ „ 0,7952 „ „ . . . . 3,45673 „

88. Chlorometrische Versuche (zu §. 233 u. ff.).

10 Grm. Chlorkalk wurden mit Wasser zu 1 Liter abgerieben. Die so erhaltene Flüssigkeit diente zu folgenden Versuchen:

a. Zur Prüfung nach der Penot'schen Methode (Bd. II. S. 320.). Erhalten 23,5 und 23,5 Proc.

b. Zur Prüfung mittelst Eisens (Bd. II. S. 324, Modification 1.). Erhalten. 23,6 Proc.

c. Zur Prüfung nach der Bunsen'schen Methode (Bd. II. S. 323.). Erhalten 23,6 und 23,6 Proc.

89. Trocknen der Braunsteine (zu Bd. II. S. 380.).

Vier Pfännchen, je 8 Grm. Braunstein von 53 Proc. enthaltend, wurden zunächst im Wasserbade erhitzt. Nach 3 Stunden hatte I. 0,145, — nach 6 Stunden II. 0,15, — nach 9 Stunden III. 0,15, — nach 12 Stunden IV. 0,15 Grm. abgenommen. Als I. und II. lose bedeckt 12 Stunden im Zimmer stehen blieben, wog II. genau so viel als anfangs, bei I. fehlte nur 0,01 Grm.

Alle vier Pfännchen wurden jetzt 2 Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Nach dem Erkalten betrug die Gewichtsabnahme eines jeden, im Hinblick auf das ursprüngliche Gewicht, übereinstimmend 0,180. Lose bedeckt im Zimmer stehend hatten I. und II. nach 60 Stunden wieder ihr ursprüngliches Gewicht durch Wiederanziehen der ausgetriebenen Feuchtigkeit erlangt. III. und IV. wurden 2 Stunden auf 150° C. erhitzt. Die Gewichtsabnahme eines jeden betrug 0,215 Grm. Die beiden Pfännchen blieben lose bedeckt im Zimmer stehen. Nach 72 Stunden wogen beide 0,05 Grm. weniger als am Anfang. Nimmt man an, dass ausgetriebene hygroskopische Feuchtigkeit beim Stehen an der Luft wieder aufgenommen wird, so ergibt sich, dass bei 150° C. mit der Feuchtigkeit schon ein wenig chemisch gebundenes Wasser entweicht, und dass somit beim Trocknen die Temperatur von 120° nicht überschritten werden darf. — Ausführlicher sind meine Versuche in Dingler's polyt. Journ. 135. 277 ff. mitgetheilt.

90. Verhalten des Nickeloxydulhydrats zu siedendem Wasser (zu Bd. II. S. 393, Anmerkung).

2 Grm. krystallisirtes schwefelsaures Nickeloxydul wurden in Wasser gelöst, 2 bis 3 Grm. Chlorkalium zugesetzt und die Lösung in überschüssige, verdünnte, siedende Kalilauge eingetragen. Der Niederschlag von Nickeloxydulhydrat wurde erst durch Decantation, zuletzt auf einem Filter mit siedendem destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das zuletzt ablaufende Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wurde. Man entfernte jetzt das Filtrat und Waschwasser und wusch den Niederschlag weiter mit siedendem destillirtem Wasser aus, bis dieses Waschwasser 1 Liter betrug. Man verdampfte dasselbe zur Trockne, behandelte den Rückstand mit einer ganz geringen Menge Salzsäure, fügte Ammon im Ueberschuss zu, filtrirte die Flüssigkeit, welche kaum ein wenig bläulich erschien, säuerte mit Essigsäure an und fällte heiss mit Schwefelwasserstoff. Man erhielt eine ganz geringe Menge Schwefelnickel, welche, in wasserfreies schwefelsaures Nickeloxydul übergeführt, 0,0005 Grm. desselben, entsprechend 0,00024 Grm. Nickeloxydul, lieferte.

91. **Bestimmung des Silbers in silberhaltigem Blei** (zu Bd. II. S. 475.).

a. 10 Grm. Schwefelblei und 0,3 Grm. Schwefelsilber wurden nach Bd. II. S. 471. a. *α*. behandelt und im Regulus das Silber nach Bd. II. S. 475. a. bestimmt. Erhalten 8,093 Regulus und daraus 0,3458 Grm. Chlorsilber, anstatt 0,347 Grm.

b. 5 Grm. Schwefelblei und 0,05 Grm. Schwefelsilber lieferten 4,025 Grm. Regulus und 0,0562 Grm. Chlorsilber, anstatt 0,0578 Grm.

c. 10 Grm. Schwefelblei und 0,01 Grm. Schwefelsilber lieferten 7,7384 Grm. Regulus und 0,0106 Grm. Chlorsilber, anstatt 0,0115 Grm.

II.

Tabellen zur Berechnung der Analysen.

Tabelle 1.

Aequivalentgewichte der im Buche vorkommenden Elemente *).

Aluminium	Al	13,75	(Dumas).
Antimon	Sb	122,00	(Dumas).
Arsen	As	75,00	(Pelouze, Berzelius).
Baryum	Ba	68,50	(Dumas).
Blei	Pb	103,50	(Berzelius, Dumas).
Boron	B	11,00	(Berzelius).
Brom	Br	79,95	(Stas).
Cadmium	Cd	56,00	(C. v. Hauer).
Caesium	Cs	133,00	(Johnson u. Allen, Bunsen).
Calcium	Ca	20,00	(Dumas, Erdmann u. Marchand).

*) Die obige Tabelle enthält die Aequivalentzahlen, wie solche bei Ausarbeitung des ersten Bandes der 6. Auflage dieses Werkes als die zuverlässigsten in Geltung waren. Da inzwischen neue Berechnungen dieser Zahlen vorgenommen, auch neue Bestimmungen ausgeführt worden sind, so gebe ich ausser den Zahlen der Tabelle 1 in Tabelle 2 eine Zusammenstellung der im Buche enthaltenen Aequivalentzahlen mit denen, wie sich solche aus der Berechnung von Clarke (The constants of nature. Part. V. Washington, Smithsonian Institution 1880, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 302) ergeben. Jene wie diese beziehen sich auf Sauerstoff gleich 8 und sind somit unmittelbar vergleichbar.

Um darzulegen, dass die Berechnungen von Clarke und die von Lothar Meyer und K. Seubert (die Atomgewichte der Elemente, Leipzig, bei Breitkopf u. Härtel, 1883, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 639) fast gleiche Resultate geliefert haben, gebe ich in Tabelle 3 eine vergleichende Zusammenstellung der von jenem und von diesen erhaltenen Berechnungsresultate. Die Zahlen drücken die Atomgewichte aus, beziehen sich auf Wasserstoff gleich 1, unter der Annahme, dass das Verhältniss des Wasserstoffatoms zum Sauerstoffatom 1 : 15,96 ist, und sind somit, wenn man die Atomgewichte auf Aequivalentgewichte umrechnet, mit den Zahlen der Tabellen 1 und 2 nicht unmittelbar vergleichbar. — In Tabelle 4 endlich werde ich die Aequivalentgewichte mittheilen, welche auf Bestimmungen beruhen, die nach der Publikation der von Clarke und von Meyer und Seubert vorgenommenen Berechnungen ausgeführt worden sind.

Chlor	Cl	35,46	(Marignac, Stas).
Chrom	Cr	26,24	(Berlin, Péligot).
Eisen	Fe	28,00	(Erdmann und Marchand).
Fluor	Fl	19,00	(Louyet).
Gold	Au	196,71	(Berzelius).
Jod	J	126,85	(Stas).
Kalium	K	39,13	(Stas).
Kobalt	Co	29,50	(Rothoff, Dumas).
Kohlenstoff	C	6,00	(Dumas, Erdmann und Marchand).
Kupfer	Cu	31,70	(Erdmann und Marchand).
Lithium	Li	7,02	(Stas).
Magnesium	Mg	12,00	(Marchand u. Scheerer).
Mangan	Mn	27,50	(v. Hauer, Dumas).
Molybdän	Mo	48,00	(Dumas, Debray).
Natrium	Na	23,04	(Stas).
Nickel	Ni	29,50	(Rothoff, Marignac, Dumas).
Palladium	Pd	53,29	(Berzelius).
Phosphor	P	31,00	(Schrötter).
Platin	Pt	98,59	(Berzelius).
Quecksilber	Hg	100,00	(Erdmann und Marchand).
Rubidium	Rb	85,40	(Bunsen, Piccard).
Sauerstoff	O	8,00	
Schwefel	S	16,00	(Erdmann und Marchand).
Selen	Se	39,5	(Berzelius, Sacc, Erdmann u. Marchand im Mittel).
Silber	Ag	107,93	(Stas).
Silicium	Si	14,00	(Dumas).
Stickstoff	N	14,04	(Stas).
Strontium	Sr	43,75	(Dumas).
Thallium	Tl	203,64	(Crookes).
Titan	Ti	25,00	(Pierre).
Uran	Ur	59,40	(Ebelmen).
Wasserstoff	H	1,00	(Dumas).
Wismuth	Bi	208,00	(Schneider).
Zink	Zn	32,53	(Axel Erdmann).
Zinn	Sn	59,00	(Dumas).

Tabelle 2.

Vergleichende Zusammenstellung der Aequivalentgewichte der Elemente.

	Im vorliegenden Werke angenommene Aequivalentgewichte O = 8	Aequivalentgewichte nach Clarke's Berechnung*) O = 8	
Aluminium	13,75	13,537	
Antimon	122,00	120,231	nach Cooke jun. und Schneider.
Arsen	75,00	75,090	
Baryum	68,50	68,503	
Beryllium	—	4,553	nach Nilson und Pettersson (für Beryllerde Be O).
Blei	103,50	103,473	
Bor	11,00	10,966	
Brom	79,95	79,951	
Cadmium	56,00	56,046	
Caesium	133,00	132,918	
Calcium	20,00	20,041	
Cer	—	70,373	nach Bührig ist Ce = 70,7515.
Chlor	35,46	35,451	
Chrom	26,24	26,064	nach Siewert
Didym	—	72,453	Cleve findet für SO_3 = 40, Di = 73,51.
Eisen	28,00	28,021	
Erbium	—	83,136	nur nach Cleve.
Fluor	19,00	19,027	
Gallium	—	34,481	unvollständig bestimmt.
Gold	196,71	196,606	
Indium	—	56,829	
Iridium	—	96,547	nach Soubert.
Jod	126,85	126,848	
Kalium	39,13	39,109	
Kobalt	29,50	29,511	
Kohlenstoff	6,00	6,0005	
Kupfer	31,70	31,659	
Lanthan	—	69,422	

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 22. 302.

	Im vorliegenden Werke angenommene Aequivalentgewichte O = 8	Aequivalentgewichte nach Clarke's Berechnung O = 8	
Lithium	7,02	7,0235	
Magnesium	12,00	12,007	nach Marchand und Scheerer.
Mangan	27,50	27,014	nach Schneider und Rawack.
Molybdän	48,00	47,873	
Natrium	23,04	23,051	
Nickel	29,50	29,031	nach Schneider, Sommaruga u. Lee.
Niob	—	94,027	nur nach einer Bestimmung.
Osmium	—	99,475	sehr zweifelhaft.
Palladium	53,29	52,990	unsicher.
Phosphor	31,00	31,029	
Platin	98,59	97,433	nach Seubert.
Quecksilber	100,00	100,085	
Rhodium	—	52,142	unsicher.
Rubidium	85,40	85,529	
Ruthenium	—	52,228	unsicher.
Sauerstoff	8,00	8,000	
Scandium	—	22,040	
Schwefel	16,00	16,029	
Selen	39,50	39,489	
Silber	107,93	107,923	
Silicium	14,00	14,130	sehr unsicher.
Stickstoff	14,04	14,029	
Strontium	43,75	43,787	
Tantal	—	182,562	
Tellur	—	64,127	unvollständig bestimmt.
Thallium	203,64	204,183	nach Crookes.
Thorium	—	116,975	
Titan	25,00	24,980	unvollständig bestimmt.
Uran	59,40	59,757	
Vanadin	—	25,686	
Wasserstoff	1,00	1,0023	
Wismuth	208,00	208,001	nach Schneider.
Wolfram	—	92,016	
Ytterbium	—	86,579	SO_3 = 40 gäbe Yb = 86,578.
Yttrium	—	45,011	zweifelhaft.
Zink	32,53	32,527	nach Axel Erdmann.
Zinn	59,00	58,984	
Zirkonium	—	44,786	zweifelhaft.

Tabelle 3.

Atomgewichte der Elemente.

(Wasserstoff = 1, Sauerstoff = 15,96.)

	Nach Clarke	Nach L. Meyer und K. Seubert
Aluminium	27,009	27,04
Antimon	119,955	119,6
Arsen	74,918	74,9
Baryum	136,763	136,86
Beryllium	9,085	9,08
Blei	206,471	206,39
Bor	10,941	10,9
Brom	79,768	79,76
Cadmium	111,835	111,70
Caesium	132,583	132,7
Calcium	39,990	39,91
Cer	140,424	141,2
Chlor	35,370	35,37
Chrom	52,009	52,45
Didym	144,573	145,0
Eisen	55,913	55,88
Erbium	165,891	166,0
Fluor	18,984	19,06
Gallium	68,854	69,9
Gold	196,155	196,2
Indium	113,398	113,4
Iridium	192,651	192,5
Jod	126,557	126,54
Kalium	39,019	39,03
Kobalt	58,887	58,6
Kohlenstoff	11,9736	11,97
Kupfer	63,173	63,18
Lanthan	138,526	138,5
Lithium	7,0073	7,01
Magnesium	23,959	23,94
Mangan	53,906	54,8
Molybdän	95,527	95,9

	Nach Clarke	Nach L. Meyer und K. Seubert
Natrium	22,998	22,995
Nickel	57,928	58,6
Niobium	93,812	93,7
Osmium	198,494	195
Palladium	105,737	106,2
Phosphor	30,958	30,96
Platin	194,415	194,3
Quecksilber	199,712	199,8
Rhodium	104,055	104,1
Rubidium	85,251	85,2
Ruthenium	104,217	103,5
Sauerstoff	15,9633	15,96
Scandium	43,980	43,97
Schwefel	31,984	31,98
Selen	78,797	78,87
Silber	107,675	107,66
Silicium	28,195	28,00
Stickstoff	14,021	14,01
Strontium	87,374	87,3
Tantal	182,144	182,0
Tellur	127,960	127,7 *)
Thallium	203,715	203,7
Thorium	233,414	231,96
Titan	49,846	50,25
Uran	238,482	239,8
Vanadin	51,256	51,1
Wasserstoff	1,000	1,00
Wismuth	207,523	207,5
Wolfram	183,610	183,6
Ytterbium	172,761	172,6
Yttrium	89,816	89,6
Zink	64,9045	64,88
Zinn	117,698	117,35
Zirkonium	89,367	90,4

*) Oder Te = 126,3.

Tabelle 4.

Aequivalentgewichte der wichtigeren Elemente, welche nach Ausführung der Berechnungen von Clarke und von L. Meyer und K. Seubert neu bestimmt worden sind.

Namen der Elemente	Aequivalent bestimmt von:	Citate	O = 8 Resultat der neuen Bestimmung	O = 8 Im Buche angenommene Aequivalentgewichte
Aluminium . .	Baubigny	Compt. rend. 97. 1369, — Zeitschr. f. anal. Chem. 23. 607.	13,508	13,75
Antimon . . .	Bongartz	Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 16, 1942, — Zeitschr. f. anal. Chem. 23. 294.	120,470	122,00
„	Popper	Annal. d. Chem. 233. 157.	121,303	122,00
Cerium	H. Robinson	Chem. News 50. 251, — Zeitschr. f. anal. Chem. 25. 148.	70,129	
„	B. Brauner	Sitzungsber. der k. Akademie d. Wissenschaft. in Wien, II. Abth. 92. 814, — Zeitschr. f. anal. Chem. 25. 611.	70,110	
Germanium . .	Cl. Winkler	Journ. f. prakt. Chem. n. F. 34. 203.	36,2506	
Kalium	Stas	Mémoires de l'académie royale des sciences, des lettres et des beaux-arts de Belgique 43. 1842, — Zeitschr. f. anal. Chem. 25. 288.	39,1425	39,13
Kobalt	Cl. Zimmermann	Annal. d. Chem. 232. 339.	29,445	29,50
Kohlenstoff . .	Van der Plaats	Compt. rend. 100. 52, — Zeitschr. f. anal. Chem. 24. 648.	6,0014	6,00

Namen der Elemente	Aequivalent bestimmt von:	Citate	O = 8 Resultat der neuen Bestimmung	O = 8 Im Buche angenommene Aequivalentgewichte
Kupfer	Baubigny	Compt. rend. 97. 854, 906 u. 951, — Zeitschrift f. analyt. Chem. 23. 288.	31,698	31,70
Lanthan . . .	Marignac	Annal. de chim. et de phys. [4] 30. 67, — Zeitschr. f. anal. Chem. 23. 140.	69,405*)	
"	Cleve	Bullet. de la société chim. de Paris 39. 131, — Zeitschr. f. anal. Chem. 23. 140.	69,110*)	
Magnesium . .	Marignac	Archiv. des sciences phys. et nat. [3] 10. 5 u. 193, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 139.	12,185	12,00
Mangan	Dewar u. Scott	Chem. News 47. 98, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 482.	27,519	27,50
"	Marignac	Archives des scienc. phys. et nat. [3] 10. 5 u. 193, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 125.	27,500	27,50
Natrium . . .	Stas	Siehe Kalium.	23,0455	23,04
Nickel	Cl. Zimmermann	Annal. d. Chem. 232. 344.	29,3525	29,50
"	Baubigny	Compt. rend. 97. 854, 906 u. 951, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 292.	29,339	29,50
Phosphor . . .	Van der Plaats	Compt. rend. 100. 52, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 649.	30,975	31,00
Platin	Halberstadt	Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17. 2962, — Zeitschrift f. analyt. Chem. 25. 296.	97,532	98,59

*) Lanthanoxyd = La_2O_3.

Namen der Elemente	Aequivalent bestimmt von:	Citato	O = 8 Resultat der neuen Bestimmung	O = 8 Im Buche angenommene Aequivalentgewichte
Silber	Stas	Siehe Kalium	107,930	107,93
Stickstoff . . .	Stas	Siehe Kalium	14,055	14,04
Tellur	Brauner	Prot. i. J. d. russ. phys. chem. Gesellschaft 1883 (I) 433, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 612.	62,500	
Titan	Thorpe	Chem. News 48. 251, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 609.	24,06	25,00
Uran	Cl. Zimmermann	Annal. d. Chem. 232. 317.	59,874	59,40
Wismuth . . .	Marignac	Archiv. des scienc. phys. et nat. [3] 10. 5 u. 193, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 124.	208,160	208,00
Yttrium	Cleve	Compt. rend. 95. 1225, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 484.	44,510*)	
Zink	Marignac	Siehe Wismuth.	32,665	32,53
"	Baubigny	Compt. rend. 97. 854, 906 u. 951, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 291.	32,667	32,53
"	Van der Plaats	Compt. rend. 100, 52, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 651.	32,590	32,53
Zinn	Van der Plaats	"	59,038	59,00

*) Yttererde = $Y_2 O_3$.

Tabelle 5.

Zusammensetzung der Basen und Sauerstoffsäuren *).

a. Basen.

Gruppe				
I.	Caesion	Cs	133,00	94,33
		O	8,00	5,67
		CsO	141,00	100,00
	Rubidion	Rb	85,40	91,43
		O	8,00	8,57
		RbO	93,40	100,00
	Kali	K	39,13	83,03
		O	8,00	16,97
		KO	47,13	100,00
	Natron	Na	23,04	74,23
		O	8,00	25,77
		NaO	31,04	100,00
	Lithion	Li	7,02	46,74
		O	8,00	53,26
		LiO	15,02	100,00
	Ammoniumoxyd	NH_4	18,04	69,28
		O	8,00	30,72
		NH_4O	26,04	100,00
II.	Baryt	Ba	68,50	89,54
		O	8,00	10,46
		BaO	76,50	100,00
	Strontian	Sr	43,75	84,54
		O	8,00	15,46
		SrO	51,75	100,00
	Kalk	Ca	20,00	71,43
		O	8,00	28,57
		CaO	28,00	100,00

*) Dieser Tabelle liegen die im Buche aufgenommenen Aequivalentgewichte zu Grunde. Die Sauerstoffverbindungen derjenigen Elemente, welche in Folge der Neuberechnung oder Neubestimmung irgend erhebliche Aenderung ihres Aequivalentes erfahren haben, sind mit einem Sternchen bezeichnet.

Gruppe:				
II.	Magnesia*	Mg	12,00	60,00
		O	8,00	40,00
		MgO	20,00	100,00
III.	Thonerde*	Al_2	27,50	53,40
		O_3	24,00	46,60
		Al_2O_3	51,50	100,00
	Chromoxyd*	Cr_2	52,48	68,62
		O_3	24,00	31,38
		Cr_2O_3	76,48	100,00
IV.	Zinkoxyd	Zn	32,53	80,26
		O	8,00	19,74
		ZnO	40,53	100,00
	Manganoxydul	Mn	27,50	77,46
		O	8,00	22,54
		MnO	35,50	100,00
	Manganoxyd	Mn_2	55,00	69,62
		O_3	24,00	30,38
		Mn_2O_3	79,00	100,00
	Nickeloxydul*	Ni	29,50	78,67
		O	8,00	21,33
		NiO	37,50	100,00
	Kobaltoxydul*	Co	29,50	78,67
		O	8,00	21,33
		CoO	37,50	100,00
	Kobaltoxyd*	Co_2	59,00	71,08
		O_3	24,00	28,92
		Co_2O_3	83,00	100,00
	Eisenoxydul	Fe	28,00	77,78
		O	8,00	22,22
		FeO	36,00	100,00
	Eisenoxyd	Fe_2	56,00	70,00
		O_3	24,00	30,00
		Fe_2O_3	80,00	100,00
V.	Silberoxyd	Ag	107,93	93,10
		O	8,00	6,90
		AgO	115,93	100,00

Gruppe:				
	Bleioxyd	Pb	103,50	92,83
		O	8,00	7,17
		PbO	111,50	100,00
V.	Quecksilberoxydul	Hg_2	200,00	96,15
		O	8,00	3,85
		Hg_2O	208,00	100,00
	Quecksilberoxyd	Hg	100,00	92,59
		O	8,00	7,41
		HgO	108,00	100,00
	Kupferoxydul	Cu_2	63,40	88,80
		O	8,00	11,20
		Cu_2O	71,40	100,00
	Kupferoxyd	Cu	31,70	79,85
		O	8,00	20,15
		CuO	39,70	100,00
	Wismuthoxyd	Bi	208,00	89,66
		O_3	24,00	10,34
		BiO_3	232,00	100,00
	Cadmiumoxyd	Cd	56,00	87,50
		O	8,00	12,50
		CdO	64,00	100,00
VI.	Goldoxyd	Au	196,71	89,13
		O_3	24,00	10,87
		AuO_3	220,71	100,00
	Platinoxyd *	Pt	98,59	86,04
		O_2	16,00	13,96
		PtO_2	114,59	100,00
	Antimonoxyd*	Sb	122,00	83,56
		O_3	24,00	16,44
		SbO_3	146,00	100,00
	Zinnoxydul	Sn	59,00	88,06
		O	8,00	11,94
		SnO	67,00	100,00
	Zinnoxyd	Sn	59,00	78,67
		O_2	16,00	21,33
		SnO_2	75,00	100,00

Gruppe:				
VI.	Arsenige Säure	As	75,00	75,76
		O_3	24,00	24,24
		AsO_3	99,00	100,00
	Arsensäure	As	75,00	65,22
		O_5	40,00	34,78
		AsO_5	115,00	100,00

b. Säuren.

Chromsäure*	Cr	26,24	52,23
	O_3	24,00	47,77
	CrO_3	50,24	100,00
Schwefelsäure	S	16,00	40 00
	O_3	24,00	60,00
	SO_3	40,00	100,00
Phosphorsäure	P	31,00	43,66
	O_5	40 00	56,34
	PO_5	71,00	100,00
Borsäure	B	11,00	31,43
	O_3	24,00	68,57
	BO_3	35,00	100,00
Oxalsäure	C_4	24,00	33,33
	O_6	48,00	66,67
	C_4O_6	72,00	100,00
Kohlensäure	C	6,00	27,27
	O_2	16,00	72,73
	CO_2	22,00	100,00
Kieselsäure	Si	14,00	46,67
	O_2	16,00	53,33
	SiO_2	30,00	100,00
Salpetersäure	N	14,04	25,98
	O_5	40,00	74,02
	NO_5	54,04	100,00
Chlorsäure	Cl	35,46	46,99
	O_5	40,00	53,01
	ClO_5	75,46	100,00

Tabelle 6.

Reduction von gefundenen Verbindungen auf gesuchte Bestandtheile durch einfache Multiplication oder Division.

Diese Tabelle umfasst nur einige der am häufigsten vorkommenden Verbindungen. — Die mit ! versehenen Angaben liefern absolut genaue Resultate. Alle in die Tabelle aufgenommenen Aequivalentgewichte haben in Folge von Neuberechnung oder Neubestimmung keine irgend erheblichen Aenderungen erfahren, mit Ausnahme des Magnesiums. Welche Einwirkung das Marignac'sche Aequivalentgewicht desselben (Mg = 12,185) auf die Berechnung der Magnesia und der Phosphorsäure aus dem Gewicht der pyrophosphorsauren Magnesia ausübt, ist in den betreffenden Anmerkungen angegeben.

Zur Analyse unorganischer Körper.

Blei.

Bleioxyd × 0,92825 = Blei.

Chlor.

Chlorsilber × 0,2473 = Chlor.

Eisen.

! Eisenoxyd × 0,7 = 2 Eisen.
! Eisenoxyd × 0,9 = 2 Eisenoxydul.

Kali.

Chlorkalium × 0,5246 = Kalium.
Schwefelsaures Kali × 0,54092 = Kali.
Kaliumplatinchlorid × 0,3056 *) = Chlorkalium.
Kaliumplatinchlorid × 0,19308 = Kali.

Kohlensäure.

! Kohlensaurer Kalk × 0,44 = Kohlensäure.

Kupfer.

Kupferoxyd × 0,79849 = Kupfer.

Magnesia.

Pyrophosphorsaure Magnesia × 0,36036 = 2 Magnesia **).

---

*) Vergl. Bd. II, S. 706.

**) Bei Annahme des von Marignac neu bestimmten Aequivalentes des Magnesiums (Mg = 12,185) ist pyrophosphorsaure Magnesia × 0,36249 = 2 Magnesia.

M a n g a n.

Manganoxyduloxyd × 0,72052 = 3 Mangan.
Manganoxyduloxyd × 0,93013 = 3 Manganoxydul.

N a t r o n.

Chlornatrium × 0,5306 = Natron.
Schwefelsaures Natron × 0,43694 = Natron.

P h o s p h o r s ä u r e.

Pyrophosphorsaure Magnesia × 0,63964 = Phosphorsäure*).

S c h w e f e l.

Schwefelsaurer Baryt × 0,13734 = Schwefel.

S c h w e f e l s ä u r e.

Schwefelsaurer Baryt × 0,34335 = Schwefelsäure.

Zur Elementaranalyse organischer Substanzen.

K o h l e n s t o f f.

Kohlensäure × 0,2727
oder
$\frac{\text{Kohlensäure}}{3,6667}$ . . . . .
oder
$\frac{\text{Kohlensäure} \times 3}{11}$ . .
} = Kohlenstoff.

W a s s e r s t o f f.

Wasser × 0,11111
oder
$\frac{\text{Wasser}}{9}$ . . . . .
} = Wasserstoff.

---

*) Bei Annahme von Mg = 12,185 (nach Marignac) ist pyrophosphorsaure Magnesia × 0,63751 = Phosphorsäure.

Tabelle 7.

Dieselbe gibt die Menge des gesuchten Bestandtheiles für jede Zahl
menen Aequivalentgewichte. Die Verbindungen, bei denen die Zah
Elemente (vergl. Tabelle 2 und 4) irgend erhebliche Veränderungen
der Tabelle vergleiche Bd. II, S. 129, woselbst Zeile

Elemente	Gefunden	Gesucht	1.	2.
Aluminium Al = 13,75	Thonerde* Al_2O_3 = 51,50	Aluminium Al_2 = 27,50	0,53398	1,06796
(Ammonium) NH_4 = 18,04	Chlorammonium NH_4Cl = 53,50	Ammoniak NH_3 = 17,04	0,31851	0,63701
	Ammoniumplatinchlorid * NH_4Cl, $PtCl_2$ = 223,01	Ammoniumoxyd NH_4O = 26,04	0,11677	0,23353
	Ammoniumplatinchlorid * NH_4Cl, $PtCl_2$ = 223,01	Ammoniak NH_3 = 17,04	0,07641	0,15282
Antimon Sb = 122	Antimonoxyd * SbO_3 = 146	Antimon 12	0,83562	1,67123
	Antimonsulfür * SbS_3 = 170	Antimon Sb = 122	0,71765	1,43529
	Antimonsulfür * SbS_3 = 170	Antimonoxyd SbO_3 = 146	0,85882	1,71765
	Antimonsulfid * SbS_5 = 202	Antimon Sb = 122	0,60396	1,20792
	Antimonsulfid * SbS_5 = 202	Antimonoxyd SbO_3 = 146	0,72277	1,44554
	Antimonsaures Antimon-oxyd* SbO_4 = 154	Antimon Sb = 122	0,79221	1,58442
	Antimonsaures Antimon-oxyd * SbO_4 = 154	Antimonoxyd SbO_3 = 146	0,94805	1,89610
Arsen As = 75	Arsenige Säure AsO_3 = 99	Arsen As = 75	0,75758	1,51515
	Arsensäure AsO_5 = 115	Arsen As = 75	0,65217	1,30435
	Arsensäure AsO_5 = 115	Arsenige Säure AsO_3 = 99	0,86087	1,72174
	Arsensulfür AsS_3 = 123	Arsen As = 75	0,60976	1,21951
	Arsensulfür AsS_3 = 123	Arsenige Säure AsO_3 = 99	0,80488	1,60976
	Arsensulfid AsS_5 = 155	Arsen As = 75	0,48387	0,96774

Tabelle 7.

efundenen Verbindung an unter Zugrundelegung der im Buche aufgenom-
a Folge von Neuberechnung oder Neubestimmung der betreffenden
eiden, sind durch Sternchen (*) ausgezeichnet. In Betreff der Benutzung
on oben statt Tab. 4 Tab. 7 zu setzen ist.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,60194	2,13592	2,66990	3,20389	3,73787	4,27185	4,80583
0,95551	1,27402	1,59252	1,91103	2,22985	2,54804	2,86654
0,35030	0,46706	0,58383	0,70060	0,81736	0,93413	1,05089
0,22923	0,30564	0,38205	0,45845	0,53486	0,61127	0,68768
2,50685	3,34247	4,17808	5,01370	5,84931	6,68493	7,52055
2,15294	2,87059	3,58824	4,30588	5,02353	5,74118	6,45882
2,57647	3,43530	4,29412	5,15294	6,01177	6,87059	7,72942
1,81188	2,41584	3,01980	3,62376	4,22772	4,83168	5,43564
2,16832	2,89109	3,61386	4,33663	5,05940	5,78218	6,50495
2,37662	3,16883	3,96104	4,75325	5,54546	6,33766	7,12987
2,84416	3,79221	4,74026	5,68831	6,63636	7,58442	8,53247
2,27273	3,03030	3,78788	4,54545	5,30303	6,06061	6,81818
1,95652	2,60870	3,26087	3,91304	4,56522	5,21739	5,86957
2,58261	3,44348	4,30435	5,16522	6,02609	6,88696	7,74783
1,82927	2,43902	3,04878	3,65854	4,26829	4,87805	5,48780
2,41463	3,21951	4,02439	4,82927	5,63415	6,43902	7,24390
1,45161	1,93548	2,41935	2,90323	3,38710	3,87097	4,35484

Elemente	Gefunden	Gesucht	1.	2.
Arsen As = 75,00	Arsensulfid AsS_5 = 155	Arsenige Säure AsO_3 = 99	0,63871	1,27742
	Arsens. Ammonmagnesia* $2 MgO, NH_4O, AsO_5, HO$ = 190,04	Arsen As = 75	0,39465	0,78931
	Arsens. Ammonmagnesia* $2 MgO, NH_4O, AsO_5, HO$ = 190,04	Arsenige Säure AsO_3 = 99	0,52094	1,04189
	Arsensaure Magnesia* $2 MgO, AsO_5$ = 155	Arsen As = 75	0,48387	0,96774
	Arsensaure Magnesia* $2 MgO, AsO_5$ = 155	Arsenige Säure AsO_3 = 99	0,63871	1,27742
Baryum Ba = 68,50	Baryt BaO = 76,50	Baryum Ba = 68,50	0,89543	1,79085
	Schwefelsaurer Baryt BaO, SO_3 = 116,50	Baryt BaO = 76,50	0,65665	1,31330
	Kohlensaurer Baryt BaO, CO_2 = 98,50	Baryt BaO = 76,50	0,77665	1,55330
	Kieselfluorbaryum $BaFl, SiFl_2$ = 139,5	Baryt BaO = 76,50	0,54839	1,09677
Blei Pb = 103,50	Bleioxyd PbO = 111,50	Blei Pb = 103,50	0,92825	1,85650
	Schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3 = 151,50	Blei Pb = 103,50	0,68317	1,36634
	Schwefelsaures Bleioxyd PbO, SO_3 = 151,50	Bleioxyd PbO = 111,50	0,73597	1,47195
	Chlorblei PbCl = 138,96	Blei Pb = 103,50	0,74482	1,48964
	Chlorblei PbCl = 138,96	Bleioxyd PbO = 111,50	0,80239	1,60478
	Schwefelblei PbS = 119,50	Blei Pb = 103,50	0,86611	1,73222
	Schwefelblei PbS = 119,50	Bleioxyd PbO = 111,50	0,93305	1,86611
Bor B = 11,00	Borsäure BO_3 = 35	Bor B = 11,00	0,31429	0,62857
	Borfluorkalium KFl, BFl_3 = 126,13	Bor B = 11,00	0,08721	0,17442
Brom Br = 79,95	Bromsilber AgBr = 187,88	Brom Br = 79,95	0,42554	0,85108
Cadmium Cd = 56,00	Cadmiumoxyd CdO = 64,00	Cadmium Cd = 56	0,87500	1,75000

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,91613	2,55484	3,19355	3,83226	4,47097	5,10968	5,74839
1,18396	1,57862	1,97327	2,36792	2,76258	3,15723	3,55189
1,56283	2,08377	2,60472	3,12566	3,64660	4,16754	4,68849
1,45161	1,93548	2,41936	2,90323	3,38710	3,87097	4,35484
1,91613	2,55484	3,19355	3,83226	4,47097	5,10968	5,74839
2,68628	3,58170	4,47713	5,37255	6,26798	7,16340	8,05883
1,96996	2,62661	3,28326	3,93991	4,59656	5,25322	5,90987
2,32995	3,10660	3,88325	4,65990	5,43655	6,21320	6,98985
1,64516	2,19355	2,74194	3,29032	3,83871	4,38710	4,93548
2,78475	3,71300	4,64126	5,56951	6,49776	7,42601	8,35426
2,04951	2,73267	3,41584	4,09901	4,78218	5,46534	6,14851
2,20792	2,94390	3,67987	4,41584	5,15182	5,88779	6,62377
2,23446	2,97928	3,72409	4,46891	5,21373	5,95855	6,70337
2,40717	3,20956	4,01195	4,81433	5,61672	6,41911	7,22150
2,59833	3,46444	4,33055	5,19665	6,06276	6,92887	7,79498
2,79916	3,73222	4,66527	5,59832	6,53138	7,46443	8,39749
0,94286	1,25714	1,57143	1,88572	2,20000	2,51429	2,82857
0,26163	0,34885	0,43606	0,52327	0,61048	0,69769	0,78490
1,27661	1,70215	2,12769	2,55323	2,97877	3,40430	3,82984
2,62500	3,50000	4,37500	5,25000	6,12500	7,00000	7,87500

Elemente	Gefunden	Gesucht	1.	2.
	Schwefelsaures Cadmiumoxyd $CdO, SO_3 = 104,00$	Cadmium $Cd = 56$	0,53846	1,076
	Schwefelsaures Cadmiumoxyd $CdO, SO_3 = 104,00$	Cadmiumoxyd $CdO = 64,00$	0,61539	1,2307
	Schwefelcadmium $CdS = 72,00$	Cadmium $Cd = 56$	0,77778	1,5555
	Schwefelcadmium $CdS = 72,00$	Cadmiumoxyd $CdO = 64,00$	0,88889	1,777
Calcium $Ca = 20$	Kalk $CaO = 28$	Calcium $Ca = 20$	0,71429	1,428
	Schwefelsaurer Kalk $CaO, SO_3 = 68$	Kalk $CaO = 28$	0,41176	0,8235
	Kohlensaurer Kalk $CaO, CO_2 = 50$	Kalk $CaO = 28$	0,56000	1,1200
Chlor $Cl = 35,46$	Chlorsilber $AgCl = 143,39$	Chlor $Cl = 35,46$	0,24730	0,4946
	Silber $Ag = 107,93$	Chlor $Cl = 35,46$	0,32855	0,65709
Chrom $Cr = 26,24$	Chromoxyd * $Cr_2O_3 = 76,48$	Chrom $Cr_2 = 52,48$	0,68619	1,37233
	Chromoxyd * $Cr_2O_3 = 76,48$	Chromsäure $2\,CrO_3 = 100,48$	1,31381	2,62762
	Chromsaures Bleioxyd * $PbO, CrO_3 = 161,74$	Chromsäure $CrO_3 = 50,24$	0,31062	0,62124
	Chromsaurer Baryt * $BaO, CrO_3 = 126,74$	Chromsäure $CrO_3 = 50,24$	0,39640	0,79280
Eisen $Fe = 28,00$	Eisenoxyd $Fe_2O_3 = 80$	Eisen $Fe_2 = 56$	0,70000	1,40000
	Eisenoxyd $Fe_2O_3 = 80$	Eisenoxydul $2\,FeO = 72$	0,90000	1,80000
	Eisensulfür $FeS = 44$	Eisen $Fe = 28,00$	0,63636	1,27273
Fluor $Fl = 19,00$	Fluorcalcium $CaFl = 39,00$	Fluor $Fl = 19,00$	0,48718	0,97436
	Kieselfluor $SiFl_2 = 52$	Fluor $Fl_2 = 38,00$	0,73077	1,46154
Jod $J = 126,85$	Jodsilber $AgJ = 234,78$	Jod $J = 126,85$	0,54029	1,08059
	Palladiumjodür * $PdJ = 180,14$	Jod $J = 126,85$	0,70417	1,40833

Gruppe:				
II.	Magnesia*	Mg	12,00	60,00
		O	8,00	40,00
		MgO	20,00	100,00
III.	Thonerde*	Al_2	27,50	53,40
		O_3	24,00	46,60
		Al_2O_3	51,50	100,00
	Chromoxyd*	Cr_2	52,48	68,62
		O_3	24,00	31,38
		Cr_2O_3	76,48	100,00
IV.	Zinkoxyd	Zn	32,53	80,26
		O	8,00	19,74
		ZnO	40,53	100,00
	Manganoxydul	Mn	27,50	77,46
		O	8,00	22,54
		MnO	35,50	100,00
	Manganoxyd	Mn_2	55,00	69,62
		O_3	24,00	30,38
		Mn_2O_3	79,00	100,00
	Nickeloxydul*	Ni	29,50	78,67
		O	8,00	21,33
		NiO	37,50	100,00
	Kobaltoxydul*	Co	29,50	78,67
		O	8,00	21,33
		CoO	37,50	100,00
	Kobaltoxyd*	Co_2	59,00	71,08
		O_3	24,00	28,92
		Co_2O_3	83,00	100,00
	Eisenoxydul	Fe	28,00	77,78
		O	8,00	22,22
		FeO	36,00	100,00
	Eisenoxyd	Fe_2	56,00	70,00
		O_3	24,00	30,00
		Fe_2O_3	80,00	100,00
V.	Silberoxyd	Ag	107,93	93,10
		O	8,00	6,90
		AgO	115,93	100,00

Elemente	Gefunden	Gesucht	1.	2.
Kalium K = 39,13	Kali KO = 47,13	Kalium K = 39,13	0,83026	1,6605[illegible]
	Schwefelsaures Kali KO, SO_3 = 87,13	Kali KO = 47,13	0,54092	1,08183
	Salpetersaures Kali KO, NO_5 = 101,17	Kali KO = 47,13	0,46585	0,9317[illegible]
	Chlorkalium KCl = 74,59	Kalium K = 39,13	0,52460	1,04[illegible]
	Chlorkalium KCl = 74,59	Kali KO = 47,13	0,63185	1,2637[illegible]
	Kaliumplatinchlorid †) $KCl, PtCl_2$ = 244,10	Kali KO = 47,13	0,19308	0,38615
	Kaliumplatinchlorid †) $KCl, PtCl_2$ = 244,10	Chlorkalium KCl = 74,59	0,30557	0,61114
Kobalt Co = 29,50	Kobaltoxydul* CoO = 37,50	Kobalt Co = 29,50	0,78667	1,57333
	Kobalt* Co = 29,50	Kobaltoxydul CoO = 37,50	1,27119	2,54237
	Schwefelsaures Kobaltoxydul* CoO, SO_3 = 77,50	Kobaltoxydul CoO = 37,50	0,48387	0,96774
	Salpetrigs. Kobaltoxydkali* $Co_2O_3, 3KO, 5NO_3 + 2HO$ = 432,59	Kobaltoxydul $2 CoO$ = 75,00	0,17337	0,34675
	Salpetrigs. Kobaltoxydkali* $Co_2O_3, 3KO, 5NO_3 + 2HO$ = 432,59	Kobalt 2 Co = 59,00	0,13639	0,27278
Kohlenstoff C = 6	Kohlensäure CO_2 = 22	Kohlenstoff C = 6	0,27273	0,54545
Kupfer Cu = 31,70	Kupferoxyd CuO = 39,70	Kupfer Cu = 31,70	0,79849	1,59698
	Kupfersulfür Cu_2S = 79,40	Kupfer 2 Cu = 63,40	0,79849	1,59698
Lithium Li = 7,02	Lithion LiO = 15,02	Lithium Li = 7,02	0,46738	0,93475
	Schwefelsaures Lithion LiO, SO_3 = 55,02	Lithion LiO = 15,02	0,27299	0,54598
	Basisch phosphors. Lithion $3 LiO, PO_5$ = 116,06	Lithion $3 LiO$ = 45,06	0,38825	0,77649

†) Vergl. Bd. II, S. 706.

Gruppe:				
VI.	Arsenige Säure	As	75,00	75,76
		O_3	24,00	24,24
		AsO_3	99,00	100,00
	Arsensäure	As	75,00	65,22
		O_5	40,00	34,78
		AsO_5	115,00	100,00

b. Säuren.

Chromsäure*	Cr	26,24	52,23
	O_3	24,00	47,77
	CrO_3	50,24	100,00
Schwefelsäure	S	16,00	40 00
	O_3	24,00	60,00
	SO_3	40,00	100,00
Phosphorsäure	P	31,00	43,66
	O_5	40 00	56,34
	PO_5	71,00	100,00
Borsäure	B	11,00	31,43
	O_3	24,00	68,57
	BO_3	35,00	100,00
Oxalsäure	C_4	24,00	33,33
	O_6	48,00	66,67
	C_4O_6	72,00	100,00
Kohlensäure	C	6,00	27,27
	O_2	16,00	72,73
	CO_2	22,00	100,00
Kieselsäure	Si	14,00	46,67
	O_2	16,00	53,33
	SiO_2	30,00	100,00
Salpetersäure	N	14,04	25,98
	O_5	40,00	74,02
	NO_5	54,04	100,00
Chlorsäure	Cl	35,46	46,99
	O_5	40,00	53,01
	ClO_5	75,46	100,00

Elemente	Gefunden	Gesucht	1.	2.
Magnesium $Mg = 12,00$	Magnesia* $MgO = 20$	Magnesium $Mg = 12,00$	0,60000	1,200[illegible]
	Schwefelsaure Magnesia* $MgO, SO_3 = 60$	Magnesia $MgO = 20$	0,33333	0,666[illegible]
	Pyrophosphors. Magnesia* $2 MgO, PO_5 = 111$	Magnesia $2 MgO = 40$	0,36036	0,7207[illegible]
Mangan $Mn = 27,5$	Manganoxydul $MnO = 35,5$	Mangan $Mn = 27,5$	0,77465	1,549[illegible]
	Manganoxyd $Mn_2O_3 = 79,00$	Mangan $Mn_2 = 55,00$	0,69620	1,39241
	Manganoxyduloxyd $Mn_3O_4 = 114,50$	Mangan $Mn_3 = 82,50$	0,72052	1,44105
	Mangansulfür $MnS = 43,5$	Mangan $Mn = 27,5$	0,63218	1,26437
	Mangansulfür $MnS = 43,5$	Manganoxydul $MnO = 35,5$	0,81609	1,63218
	Schwefels. Manganoxydul $MnO, SO_3 = 75,5$	Manganoxydul $MnO = 35,5$	0,47020	0,94040
Natrium $Na = 23,04$	Natron $NaO = 31,04$	Natrium $Na = 23,04$	0,74227	1,48454
	Schwefelsaures Natron $NaO, SO_3 = 71,04$	Natron $NaO = 31,04$	0,43694	0,87387
	Salpetersaures Natron $NaO, NO_5 = 85,08$	Natron $NaO = 31,04$	0,36483	0,72967
	Kohlensaures Natron $NaO, CO_2 = 53,04$	Natron $NaO = 31,04$	0,58522	1,17044
	Chlornatrium $NaCl = 58,50$	Natron $NaO = 31,04$	0,53060	1,06120
	Chlornatrium $NaCl = 58,50$	Natrium $Na = 23,04$	0,39385	0,78769
Nickel $Ni = 29,5$	Nickeloxydul* $NiO = 37,5$	Nickel $Ni = 29,50$	0,78667	1,57333
	Nickel* $Ni = 29,50$	Nickeloxydul $Ni = 37,5$	1,27119	2,54237
Phosphor $P = 31,00$	Phosphorsäure $PO_5 = 71,00$	Phosphor $P = 31,00$	0,43662	0,87324
	Pyrophosphors. Magnesia* $2 MgO, PO_5 = 111$	Phosphor $P = 31,00$	0,27928	0,55856
	Pyrophosphors. Magnesia* $2 MgO, PO_5 = 111$	Phosphorsäure $PO_5 = 71,00$	0,63964	1,27928

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,80000	2,40000	3,00000	3,60000	4,20000	4,80000	5,40000
1,00000	1,33333	1,66667	2,00000	2,33333	2,66667	3,00000
1,08108	1,44144	1,80180	2,16216	2,52252	2,88288	3,24324
2,32394	3,09859	3,87324	4,64789	5,42254	6,19718	6,97183
2,08861	2,78481	3,48102	4,17722	4,87342	5,56962	6,26583
2,16157	2,88210	3,60262	4,32314	5,04367	5,76419	6,48472
1,89655	2,52874	3,16092	3,79310	4,42529	5,05747	5,68966
2,44828	3,26437	4,08046	4,89655	5,71264	6,52874	7,34483
1,41060	1,88080	2,35100	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
2,22680	2,96907	3,71134	4,45361	5,19588	5,93814	6,68041
1,31081	1,74775	2,18469	2,62162	3,05856	3,49550	3,93243
1,09450	1,45933	1,82417	2,18900	2,55383	2,91866	3,28350
1,75566	2,34088	2,92610	3,51131	4,09653	4,68175	5,26697
1,59180	2,12239	2,65299	3,18359	3,71419	4,24478	4,77538
1,18144	1,57538	1,96923	2,36308	2,75692	3,15077	3,54461
2,36000	3,14667	3,93334	4,72000	5,50667	6,29334	7,08000
3,81356	5,08475	6,35593	7,62712	8,89831	10,16949	11,44067
1,30986	1,74648	2,18310	2,61972	3,05634	3,49296	3,92958
0,83784	1,11712	1,39640	1,67567	1,95495	2,23423	2,51351
1,91892	2,55856	3,19820	3,83784	4,47748	5,11712	5,75676

Elemente	Gefunden	Gesucht	1.	[illegible]
Phosphor $P = 31,00$	Phosphors. Eisenoxyd $Fe_2O_3, PO_5 = 151,00$	Phosphorsäure $PO_5 = 71,00$	0,47020	0,94[illegible]
	Phosphors. Silberoxyd $3\,AgO, PO_5 = 418,79$	Phosphorsäure $PO_5 = 71,00$	0,16954	0,33[illegible]
	Phosphors. Uranoxyd* $2\,Ur_2O_3, PO_5 = 356,00$	Phosphorsäure $PO_5 = 71$	0,19910	0,39[illegible]
Quecksilber $Hg = 100,00$	Quecksilberoxyd $HgO = 108,00$	Quecksilber $Hg = 100,00$	0,92593	1,851[illegible]
	Quecksilber $Hg_2 = 200$	Quecksilber-oxydul $Hg_2O = 208$	1,04000	2,080[illegible]
	Quecksilber $Hg = 100$	Quecksilberoxyd $HgO = 108,00$	1,08000	2,1600[illegible]
	Quecksilberchlorür $Hg_2Cl = 235,46$	Quecksilber $Hg_2 = 200$	0,84940	1,6988[illegible]
	Quecksilbersulfid $HgS = 116,00$	Quecksilber $Hg = 100,00$	0,86207	1,7241[illegible]
Sauerstoff $O = 8,00$	Aluminiumoxyd (Thonerde)* $Al_2O_3 = 51,50$	Sauerstoff $O_3 = 24$	0,46602	0,9320[illegible]
	Antimonoxyd* $SbO_3 = 146$	Sauerstoff $O_3 = 24$	0,16438	0,3287[illegible]
	Arsenige Säure $AsO_3 = 99,00$	Sauerstoff $O_3 = 24$	0,24242	0,4848[illegible]
	Arsensäure $AsO_5 = 115,00$	Sauerstoff $O_5 = 40$	0,34783	0,6956[illegible]
	Baryt $BaO = 76,50$	Sauerstoff $O = 8$	0,10457	0,2091[illegible]
	Bleioxyd $PbO = 111,50$	Sauerstoff $O = 8$	0,07175	0,1435[illegible]
	Cadmiumoxyd $CdO = 64,00$	Sauerstoff $O = 8$	0,12500	0,2500[illegible]
	Calciumoxyd (Kalk) $CaO = 28,00$	Sauerstoff $O = 8$	0,28571	0,5714[illegible]
	Chromoxyd* $Cr_2O_3 = 76,48$	Sauerstoff $O_3 = 24,00$	0,31381	0,6276[illegible]
	Eisenoxyd $Fe_2O_3 = 80,00$	Sauerstoff $O_3 = 24,00$	0,30000	0,6000[illegible]
	Eisenoxydul $FeO = 36,00$	Sauerstoff $O = 8$	0,22222	0,4444[illegible]
	Kali $KO = 47,13$	Sauerstoff $O = 8,00$	0,16974	0,3394[illegible]

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,41060	1,88080	2,35100	2,82119	3,29139	3,76159	4,23179
0,50861	0,67814	0,84768	1,01722	1,18675	1,35629	1,52582
0,59731	0,79641	0,99551	1,19462	1,39372	1,59282	1,79193
2,77778	3,70370	4,62963	5,55556	6,48148	7,40741	8,33333
3,12000	4,16000	5,20000	6,24000	7,28000	8,32000	9,36000
3,24000	4,32000	5,40000	6,48000	7,56000	8,64000	9,72000
2,54820	3,39760	4,24701	5,09641	5,94581	6,79521	7,64461
2,58621	3,44828	4,31035	5,17241	6,03448	6,89655	7,75862
1,39806	1,86408	2,33010	2,79611	3,26213	3,72815	4,19417
0,49315	0,65754	0,82192	0,98630	1,15069	1,31507	1,47946
0,72727	0,96070	1,21212	1,45458	1,69697	1,93939	2,18182
1,04348	1,39130	1,73913	2,08696	2,43478	2,78261	3,13043
0,31372	0,41830	0,52287	0,62745	0,73202	0,83660	0,94117
0,21525	0,28700	0,35874	0,43049	0,50224	0,57399	0,64574
0,37500	0,50000	0,62500	0,75000	0,87500	1,00000	1,12500
0,85714	1,14286	1,42857	1,71429	2,00000	2,28571	2,57143
0,94142	1,25523	1,56903	1,88284	1,19665	2,51046	2,82426
0,90000	1,20000	1,50000	1,80000	2,10000	2,40000	2,70000
0,66667	0,88889	1,11111	1,33333	1,55556	1,77778	2,00000
0,50923	0,67897	0,84871	1,01846	1,18820	1,35794	1,52769

Elemente	Gefunden	Gesucht	1.	2.
Sauerstoff $O = 8{,}00$	Kieselsäure $Si\,O_2 = 30{,}00$	Sauerstoff $O_2 = 16{,}00$	0,53333	1,06[illegible]
	Kobaltoxydul* $Co\,O = 37{,}50$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,21333	0,426[illegible]
	Kupferoxyd $Cu\,O = 39{,}70$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,20151	0,403[illegible]
	Magnesia* $Mg\,O = 20{,}00$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,40000	0,800[illegible]
	Manganoxydul $Mn\,O = 35{,}50$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,22535	0,450[illegible]
	Manganoxyduloxyd $Mn\,O + Mn_2O_3 = 114{,}50$	Sauerstoff $O_4 = 32{,}00$	0,27948	0,558[illegible]
	Manganoxyd $Mn_2O_3 = 79{,}00$	Sauerstoff $O_3 = 24{,}00$	0,30380	0,607[illegible]
	Natron $Na\,O = 31{,}04$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,25773	0,5154[illegible]
	Nickeloxydul* $Ni\,O = 37{,}50$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,21333	0,42667
	Quecksilberoxyd $Hg\,O = 108{,}00$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,07407	0,14815
	Quecksilberoxydul $Hg_2O = 208{,}00$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,03846	0,07692[illegible]
	Silberoxyd $Ag\,O = 115{,}93$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,06901	0,1380[illegible]
	Strontian $Sr\,O = 51{,}75$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,15459	0,3091[illegible]
	Wasser $HO = 9{,}00$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,88889	1,7777[illegible]
	Wismuthoxyd $Bi\,O_3 = 232{,}00$	Sauerstoff $O_3 = 24{,}00$	0,10345	0,20690
	Zinkoxyd $Zn\,O = 40{,}53$	Sauerstoff $O = 8{,}00$	0,19738	0,39477
	Zinnoxyd $Sn\,O_2 = 75{,}00$	Sauerstoff $O_2 = 16{,}00$	0,21333	0,42667
Schwefel $S = 16{,}00$	Schwefelsaurer Baryt $Ba\,O, S\,O_3 = 116{,}50$	Schwefelsäure $S\,O_3 = 40{,}00$	0,34335	0,68670
	Schwefelsaurer Baryt $Ba\,O, S\,O_3 = 116{,}50$	Schwefel $S = 16{,}00$	0,13734	0,27468
	Arsensulfür $As\,S_3 = 123$	Schwefel $S_3 = 48$	0,39024	0,78049
Silber $Ag = 107{,}93$	Silberoxyd $Ag\,O = 115{,}93$	Silber $Ag = 107{,}93$	0,93099	1,8619[illegible]

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,60000	2,13333	2,66667	3,20000	3,73333	4,26667	4,80000
0,64000	0,84333	1,06666	1,28000	1,49333	1,70666	1,92000
0,60453	0,80604	1,00756	1,20907	1,41058	1,61209	1,81360
1,20000	1,60000	2,00000	2,40000	2,80000	3,20000	3,60000
0,67606	0,90141	1,12676	1,35211	1,57746	1,80282	2,02817
0,83843	1,11790	1,39738	1,67686	1,95633	2,23581	2,51528
0,91139	1,21519	1,51898	1,82278	2,12658	2,43038	2,73417
0,77320	1,03093	1,28866	1,54639	1,80412	2,06186	2,31959
0,64000	0,84333	1,06666	1,28000	1,49333	1,70666	1,92000
0,22222	0,29630	0,37037	0,44444	0,51852	0,59259	0,66667
0,11538	0,15385	0,19231	0,23077	0,26923	0,30769	0,34615
0,20702	0,27603	0,34503	0,41404	0,48305	0,55206	0,62106
0,46377	0,61836	0,77294	0,92753	1,08212	1,23671	1,39130
2,66667	3,55556	4,44445	5,33333	6,22222	7,11111	8,00000
0,31034	0,41379	0,51724	0,62069	0,72414	0,82758	0,93103
0,59215	0,78954	0,98692	1,18431	1,38169	1,57908	1,77646
0,64000	0,85333	1,06667	1,28000	1,49333	1,70667	1,92000
1,03004	1,37339	1,71674	2,06009	2,40343	2,74678	3,09013
0,41202	0,54936	0,68670	0,83403	0,96137	1,09871	1,23605
1,17073	1,56098	1,95122	2,34146	2,73171	3,12195	3,51220
2,79298	3,72397	4,65497	5,58596	6,51695	7,44794	8,37894

Elemente	Gefunden	Gesucht	1.	2.
Silber $Ag = 107,93$	Chlorsilber $AgCl = 143,39$	Silber $Ag = 107,93$	0,75270	1,50540
	Chlorsilber $AgCl = 143,39$	Silberoxyd $AgO = 115,93$	0,80849	1,61698
Silicium $Si = 14,00$	Kieselsäure $SiO_2 = 30,00$	Silicium $Si = 14,00$	0,46667	0,93333
Stickstoff $N = 14,04$	Ammoniumplatinchlorid* $NH_4Cl, PtCl_2 = 223,01$	Stickstoff $N = 14,04$	0,06296	0,12591
	Platin* $Pt = 98,59$	Stickstoff $N = 14,04$	0,14241	0,28481
	Cyansilber $AgC_2N = 133,97$	Cyanwasserstoff $HC_2N = 27,04$	0,20184	0,40367
	Cyansilber $AgC_2N = 133,97$	Cyan $C_2N = 26,04$	0,19437	0,38874
Strontium $Sr = 43,75$	Strontian $SrO = 51,75$	Strontium $Sr = 43,75$	0,84541	1,69082
	Schwefelsaurer Strontian $SrO, SO_3 = 91,75$	Strontian $SrO = 51,75$	0,56403	1,12807
	Kohlensaurer Strontian $SrO, CO_2 = 73,75$	Strontian $SrO = 51,75$	0,70170	1 40339
Wasserstoff $H = 1$	Wasser $HO = 9,00$	Wasserstoff $H = 1,00$	0,11111	0,22222
Wismuth $Bi = 208,00$	Wismuthoxyd $BiO_3 = 232,00$	Wismuth $Bi = 208,00$	0,89655	1,79310
	Schwefelwismuth $BiS_3 = 256,00$	Wismuth $Bi = 208,00$	0,81250	1,62500
Zink $Zn = 32,53$	Zinkoxyd $ZnO = 40,53$	Zink $Zn = 32,53$	0,80262	1,60523
	Schwefelzink $ZnS = 48,53$	Zink $Zn = 32,53$	0,67031	1,34061
	Schwefelzink $ZnS = 48,53$	Zinkoxyd $ZnO = 40,53$	0,83515	1,67031
Zinn $Sn = 59,00$	Zinnoxyd $SnO_2 = 75,00$	Zinn $Sn = 59,00$	0,78667	1,57333
	Zinnoxyd $SnO_2 = 75,00$	Zinnoxydul $SnO = 67,00$	0,89333	1,78667

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,25811	3,01081	3,76351	4,51621	5,26892	6,02162	6,77432
2,42548	3,23398	4,04247	4,85096	5,65946	6,46795	7,27645
1,40000	1,86667	2,33333	2,80000	3,26667	3,73333	4,20000
0,18887	0,25183	0,31479	0,37774	0,44070	0,50366	0,56661
0,42722	0,56963	0,71204	0,85445	0,99686	1,13926	1,28167
0,60551	0,80735	1,00918	1,21102	1,41285	1,61469	1,81653
0,58312	0,77749	0,97186	1,16623	1,36060	1,55498	1,74935
2,53623	3,38164	4,22706	5,07247	5,91788	6,76329	7,60870
1,69210	2,25613	2,82017	3,38420	3,94823	4,51226	5,07630
2,10509	2,80678	3,50848	4,21017	4,91187	5,61356	6,31526
0,33333	0,44444	0,55556	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000
2,68966	3,58621	4,48276	5,37931	6,27586	7,17242	8,06897
2,43750	3,25000	4,06250	4,87500	5,68750	6,50000	7,31250
2,40785	3,21046	4,01308	4,81569	5,61831	6,42092	7,22354
2,01092	2,68123	3,35154	4,02184	4,69215	5,36246	6,03276
2,50546	3,34062	4,17577	5,01092	5,84608	6,68123	7,51639
2,36000	3,14667	3,93333	4,72000	5,50667	6,29333	7,08000
2,68000	3,57333	4,46667	5,36000	6,25333	7,14667	8,04000

Specifisches und absolutes Gewicht einiger Gase.

	Specif. Gewicht, das der Luft = 1	Specif. Gewicht, das der Luft = 1	1 Liter (1000 CC.) Gas bei 0° und 0,76 Meter Druck wiegt Gramm
Atmosphärische Luft .	1,00000	1,00000	1,293635 *)
Sauerstoff	1,10563 (Régnault)	1,10563	1,430282
	berechnet **)	gefunden ***)	
Wasserstoff	0,06910	0,06927	0,089610
Wasserdampf	0,62191		
Kohlenstoffdampf . . .	0,82922		
Kohlensäure	1,52024	1,52908	1,978071
Kohlenoxyd	0,96742		
Sumpfgas (Methan) . .	0,55281		
Aethylen	0,96742		
Phosphordampf	4,28432		
Schwefeldampf	2,21126 †)		
Schwefelwasserstoff . .	1,17473		
Joddampf	8,76557		
Bromdampf	5,52470		
Chlor	2,45035		
Stickstoff	0,97019	0,97136	1,256585
Stickoxyd	1,03791		
Ammoniak	0,58875		
Cyan	1,79941		

*) Für Berlin berechnet von W. Lasch (Chem. pharm. Centralbl. 1852, S. 148).

**) Die hier aufgeführten specifischen Gewichte sind aus den im Buche gebrauchten Aequivalentzahlen berechnet, bezogen auf das von Régnault gefundene specifische Gewicht des Sauerstoffs = 1,10563.

***) Zur Vergleichung mit den berechneten Zahlen führe ich auch die von Régnault für Wasserstoff, Kohlensäure und Stickstoff gefundenen Werthe an. Aus diesen sind unter Zugrundelegung des Litergewichtes der atmosphärischen Luft für Berlin auch die Litergewichte der genannten Gase für Berlin berechnet.

†) Dieses specifische Gewicht zeigt der Schwefeldampf erst bei 800 bis 1000° C. — Bei 450 bis 500° C. ist dasselbe 6,6.

Vergleichung der Grade des Quecksilber-Thermometers mit denen des Luft- oder Wasserstoff-Thermometers.

Nach Crafts*).

Grade des Quecksilber-Thermometers	Grade des Luft-Thermometers
110	110,02
120	120,04
130	130,09
140	140,16
150	150,25
160	160,33
170	170,35
180	180,34
190	190,32
200	200,27
210	210,18
220	220,08
230	229,98
240	239,86
250	249,74
260	259,61
270	269,50
280	279,37
290	289,12
300	298,79
310	308,40
320	317,97
330	327,52

*) Comptes rendus 95. 836 u. 910, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 526. — Die Zahlen sind die Mittel aus Versuchen mit 15 Thermometern. Sie sind gültig für Krystallglas mit etwa 18 Procent Bleioxyd wie für deutsches Natronglas. Crafts fand zwischen beiden Glassorten keinen irgend erheblichen Unterschied. Die Differenzen zwischen den von ihm gefundenen Werthen und den von Régnault und Anderen ermittelten erklären sich nach Crafts aus dem Umstande, dass die Glassorten, aus denen die Thermometer früher gefertigt wurden, eine wesentlich andere Zusammensetzung hatten als diejenigen, welche man jetzt zu Thermometern verwendet.

ALPHABETISCHES REGISTER *).

A.

*) In dem Register ist bei Trennung eines Körpers von dem anderen der in der Reihenfolge der Körper, welche im Buche eingehalten ist, später kommende stets zuerst genannt. Man hat also z. B., wenn man suchen will, wie Eisen von Alkalien zu trennen sei, Eisen aufzusuchen etc. Die römischen Zahlen beziehen sich auf die Bände, die arabischen auf die Seiten.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

Q.

R.

S.

T.

U.

V.

W.

Z.

Berichtigungen.

Bd. II, 129, Zeile 12 von oben setze statt Tab. 4, Tab. 7.
„ „ 254, Zeile 13 von oben setze zweimal statt 0,80647 0,82488.
„ „ 254, Zeile 14 und 23 von oben setze statt 38,828 39,715.
„ „ 254, Zeile 24 von oben statt 38,928 39,815.
„ „ 254, Zeile 8 von unten streiche die Worte „so wie im obigen Beispiele“.
„ „ 787, Zeile 12 von unten schalte nach dem Worte zurückgebracht ein „bei 100 bis 110° C. getrocknet“.